

APR 9 1931

**Zeitschrift  
für  
anorganische und allgemeine  
Chemie**

Gegründet von GERHARD KRÜSS, fortgesetzt von RICHARD LORENZ

Unter Mitwirkung von

A. BENRATH-Aachen, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen, W. EITEL-Berlin-Dahlem, FRANZ FISCHER-Mülheim-Ruhr, F. FOERSTER-Dresden, F. HABER-Berlin-Dahlem, G. VON HEVESY-Freiburg i. B., K. A. HOFMANN-Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, F. M. JAEGER-Groningen, E. JANECKE-Heidelberg, A. KLEMENC-Wien, R. KREMAN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, J. MEYER-Breslau, F. MYLIUS-Berlin-Charlottenburg, W. NERNST-Berlin, I. u. W. NODDACK-Berlin-Charlottenburg, FR. PANETH-Königsberg i. Pr., P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK-Münster i. W., A. SIEVERTS-Jena, A. STOCK-Karlsruhe i. B., A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Heidelberg, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG-Danzig-Langfuhr, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt

herausgegeben von

**G. Tammann**  
Göttingen

und

**Wilhelm Biltz**  
Hannover und Göttingen



**LEIPZIG - VERLAG VON LEOPOLD VOSS**

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. 4 Hefte bilden stets einen Band. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 20.—

Porto: Inland Rm. —.60, Ausland Rm. —.80

Ausgegeben am 24. März 1931

**Inhalt**

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigefügt

	Seite
G. TAMMANN und W. BOEHME-Göttingen: Die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante einiger Gläser im Erweichungsintervall. Mit 10 Figuren im Text. (31. Januar 1931.) . . . . .	1
W. V. BHAGWAT und N. R. DHAR-Allahabad: Zersetzung von Kobalt-Kalium-oxalat und Kobalt-Natrium-nitrit durch Licht. (16. Nov. 1930.) . . . . .	18
JOSEF HOFFMANN-Wien: Chemische Ursachen der Radiumbestrahlungsfärbungen bei Silikat- und Quarzgläsern. (7. Februar 1931.) . . . . .	29
F. KRAUSS und H. STEINFELD-Braunschweig: Beiträge zur Chemie des Rheniums. II. Die Bestimmung des Rheniums als Thallium-perrhenat. (18. Januar 1931.) . . . . .	52
R. SCHOLDER und K. TRAULSEN-Erlangen: Die thermische Zersetzung des Silbersubfluorids (17. Februar 1931.) . . . . .	57
G. TAMMANN und A. RUPPELT-Göttingen: Die Entmischung lückenloser Mischkristallreihen. Mit 13 Figuren im Text. (3. Februar 1931.) . . . . .	65
G. TAMMANN und A. PAPE-Göttingen: Über scheinbare Volumänderungen des Rizinusöls und des Bakuer-Schmieröls bei tiefen Temperaturen und erhöhten Drucken, verursacht durch Anwachsen der Viskosität und dadurch bedingte Verstopfung enger Röhren. Mit einer Figur im Text. (14. Februar 1931.) . . . . .	90
ROBERT HÖLTJE und FRITZ MEYER-Freiberg: Über die Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf die Aluminium- und Berylliumhalogenide. 2. Mitteilung über Phosphoniakate. Mit einer Figur im Text. (4. Februar 1931.) . . . . .	93
MILDA PRYTZ-Oslo: Hydrolysemessungen in Lösungen von Berylliumhalogeniden. Mit 4 Figuren im Text. (5. Februar 1931.) . . . . .	103

**Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten:**

- A. COCOȘINSCHI: Zur Autoxydation des Zinks. (8. März 1931.)
- G. HEYNE: Bemerkung zu der Arbeit: Physikalische und chemische Eigenschaften des Rheniums. (11. März 1931.)
- A. KLEMENC und J. RUPP: Zur Kenntnis der Salpetersäure. VII. Die Geschwindigkeit der Sauerstoff Aufnahme in dem hochkonzentrierten System  $\text{HNO}_3\text{-NO}_2\text{-H}_2\text{O}$ . (14. März 1931.)
- K. JABLICZYŃSKI und J. MACZKOWSKA: Die Vergiftung der Reaktionen in heterogenen Systemen. (14. März 1931.)
- P. THIESSEN u. O. KOERNER: Bindungswärme der Kieselhydrate. (16. März 1931.)

*Die Arbeiten werden in der Reihenfolge ihres Einlaufes abgedruckt, so weit nicht durch die Anfertigung von Figuren oder durch nicht rechtzeitige Rücksendung der Korrekturen Verzögerungen eintreten.*

## Die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante einiger Gläser im Erweichungsintervall

Von G. TAMMANN und W. BOEHME

Mit 10 Figuren im Text

Die Dielektrizitätskonstante (DEK) der Gläser Salicin, Brucin, Selen, Phenolphthalin und Kolophonum nimmt linear mit der Temperatur zu und zwar bis zur Temperatur  $t_w$ , bei der auf den Kurven des Volumens  $V$  und des Brechungskoeffizienten  $n$ , Knicke auftreten. Von dieser Temperatur an wächst auch die DEK schneller als zuvor mit der Temperatur. Diese Temperatur  $t_w$  stimmt innerhalb der Messungsfehler für die genannten physikalischen Eigenschaften überein und liegt sehr nahe bei

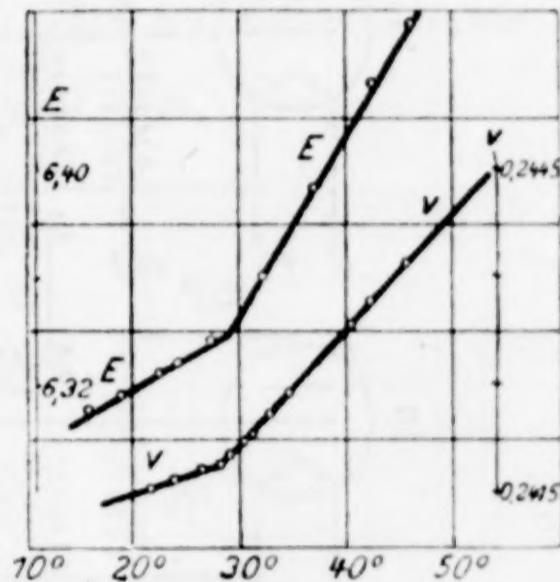


Fig. 1. Selen

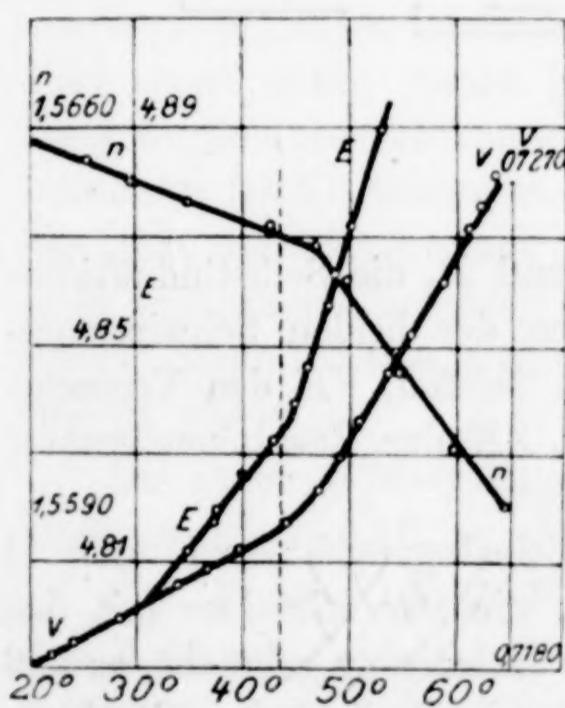


Fig. 2. Salicin

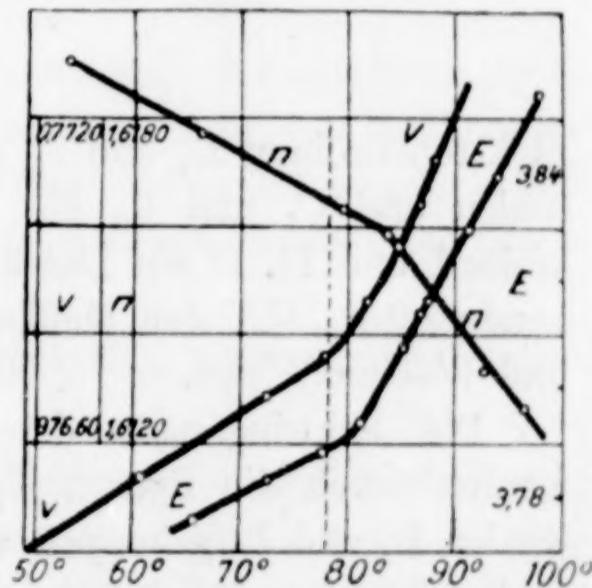


Fig. 3. Brucin

der Temperatur  $t_g$ , bei der die für den Glaszustand charakteristische Sprödigkeit auftritt. Diese Übereinstimmung ist aus folgenden Fig. 1—3 zu ersehen, in denen die spezifischen Volumen  $V$ , die

Brechungskoeffizienten  $n$  und die Dielektrizitätskonstante  $E$  in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt sind. Die Temperatur  $t_g$  ist durch eine gestrichelte Senkrechte angegeben.

#### Die Meßmethode und Versuchsanordnung

Da die DEK in dem zu untersuchenden Temperaturgebiet von etwa  $40^\circ$  nur um  $2-3\%$  wächst, so mußte eine besonders empfindliche Methode zu ihrer Bestimmung angewandt werden. Als solche empfahl sich folgende empfindliche Schwebungsmethode.

Die Schaltung der Meßanordnung ist in Fig. 4 wiedergegeben. Es bedeuten I und II die beiden Schwingungserzeuger mit ihren

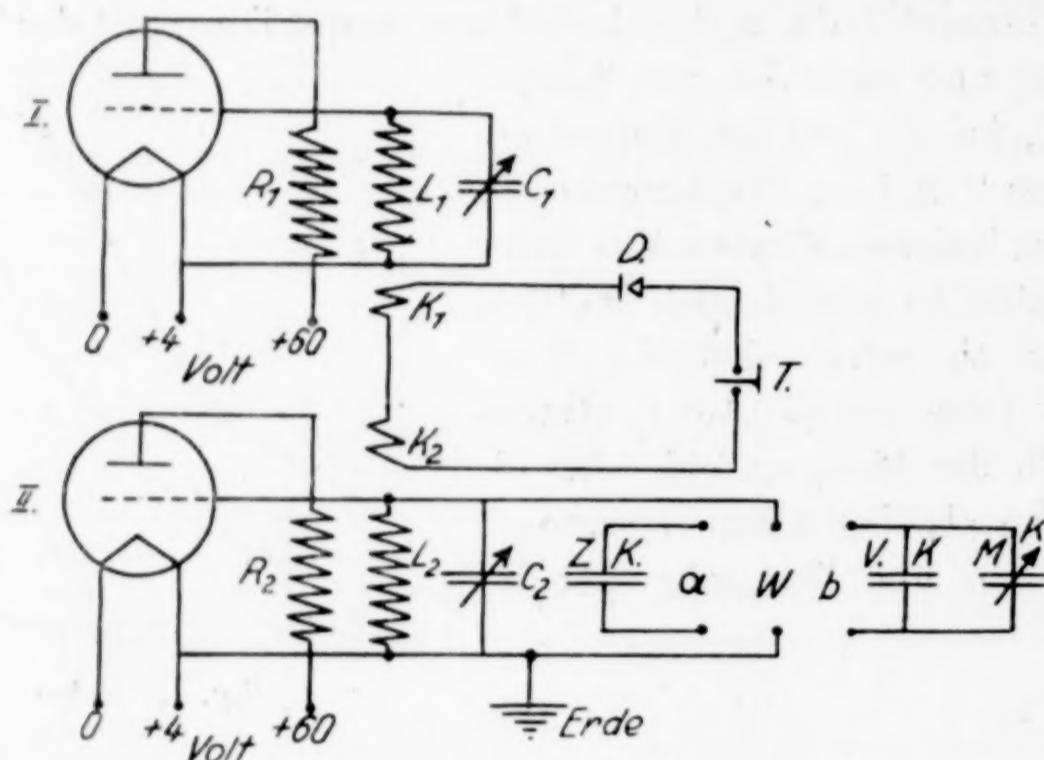


Fig. 4

Elektronenröhren  $L_1$  und  $L_2$  sowie  $R_1$  und  $R_2$  die Selbstinduktionsspulen und  $C_1$  und  $C_2$  die Kapazitäten der beiden Schwingungskreise I und II,  $D$  ein Detektor,  $T$  ein Telefon,  $VK$  den Versuchskondensator,  $MK$  den Meßkondensator,  $ZK$  den Zusatzkondensator und  $W$  eine Wippe.

Die Schwingungen der beiden Schwingungskreise I und II werden durch die Spulen  $K_1$  und  $K_2$ , die nur sehr lose mit den Spulen  $L_1$  und  $L_2$  gekoppelt waren, zur Interferenz gebracht, so daß im Telefon ein möglichst tiefer Ton entstand. Variiert man die Kapazität des Schwingungskreises II, so ändert sich die Höhe des Tones, wobei eine Kapazitätsänderung von  $0,02$  cm noch eine deutliche Tonänderung bewirkt.

Bei den Messungen wurde mittels Wippe der Kondensator  $ZK$

zum Schwingungskreis II geschaltet und  $C_2$  so variiert, daß ein gut vergleichbarer Ton hörbar wurde. Für die Kapazitäten gilt:  $MK + VK = ZK$ , so daß beim Umschalten der Wippe von  $a$  auf  $b$  der Ton der gleiche blieb. Änderte sich bei einer Messung die Kapazität des Versuchskondensators, so wurde diese Änderung durch den Meßkondensator  $MK$  wieder kompensiert. Dieser Meßkondensator war ein kleiner Zylinderkondensator mit linearer Charakteristik, der es gestattet, bei 10 cm Gesamtkapazität eine Kapazitätsänderung von 0,01 cm abzulesen. Mit diesem Kondensator wurde ein Drehkondensator von 100 cm geeicht, der auf 0,05 cm Kapazität ablesbar war. Diese beiden Kondensatoren waren parallel geschaltet und sind zusammen in Fig. 4 mit  $MK$  bezeichnet.

Für die Bestimmung der DEK wurde als Meßkondensator ein Zylinderkondensator aus Messing von 13,05 cm Kapazität, wie in Fig. 5 dargestellt, benutzt. Der Kondensator mußte sehr stabil sein und durfte bei Temperaturen bis  $170^\circ$  seine Luftkapazität nicht merklich ändern. Diese Forderung bedingte einen relativ großen Abstand der beiden Zylinderflächen von 5 mm.

Die DEK ist der Quotient der Kapazität des Versuchskondensators, gefüllt mit dem zu untersuchenden Stoff, dividiert durch seine wahre Luftkapazität. Diese wurde durch Eichen mit Toluol von bekannter DEK<sup>1)</sup> bestimmt. Die Meßgenauigkeit der absoluten Größe der DEK der Gläser hängt davon ab, ob die Gläser den Meßkondensator vollkommen homogen erfüllen. Diese Bedingung konnte erfüllt werden, wenn für eine möglichst blasenfreie Beschaffenheit des Glases gesorgt wurde.

Die absolute Meßgenauigkeit beträgt  $2\%$ , während die relative Meßgenauigkeit  $0,1\%$  ergab.

Zur Messung wurde das zu untersuchende Glas dünnflüssig in den Meßkondensator gebracht und rasch abgekühlt, um ein Kristallisieren zu vermeiden. Der gefüllte Kondensator wurde von einem Glasgefäß umgeben, welches in einem elektrisch geheizten Ölbade erwärmt wurde. Damit ein vollständiger Wärmeausgleich zwischen

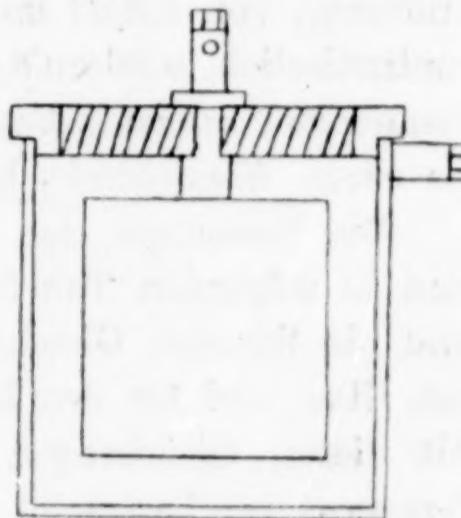


Fig. 5

<sup>1)</sup> H. ISNARDI, Z. Phys. 9 (1922), 156.

Ölbad und Meßkondensator eintrat, wurde die Temperatur 15 Minuten auf  $0,1^\circ$  konstant gehalten. Die Messungen wurden bei fallender Temperatur ausgeführt. Vor jeder Messungsreihe mußten die Gläser im Kondensator auf Temperaturen erwärmt werden, die einige Grade oberhalb der Fadenziehtemperatur  $t_f$  lagen, um etwa vorhandene Sprünge im Glase zu beseitigen.

#### Die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante bei Isolatoren

Die Abhängigkeit der DEK von der Temperatur läßt sich in erster Annäherung durch zwei sich schneidende Gerade wiedergeben. Von denen die eine, schwächer geneigte, sich auf den Glaszustand, und die andere, stärker geneigte, sich auf den hochviskosen Zustand bezieht. Nur beim Selen wächst die DEK im hochviskosen Gebiet über  $45^\circ$  langsamer als zwischen  $30$  und  $45^\circ$ . In Wirklichkeit ist die Änderung von  $dE/dt$  im Erweichungsintervall der Gläser nicht diskontinuierlich, sondern  $dE/dt$  wächst in diesem Gebiet mit wachsender Temperatur zuerst schneller, dann langsamer an, auf einer Kurve, die einen Wendepunkt hat.

Die Messungen der DEK in Abhängigkeit von der Temperatur sind in folgenden Tabellen wiedergegeben. Am Kopf der Tabellen sind die linearen Gleichungen, welche die Abhängigkeit von  $E$  für den Glas- und für den hochviskosen Zustand darstellen, aufgeführt. Mit diesen Gleichungen sind dann die  $E$ -Werte für verschiedene Temperaturen berechnet und mit den gefundenen verglichen. Beim Selen nimmt bei Temperaturen über  $46^\circ$  die DEK langsamer zu, als der linearen Gleichung entspricht.

#### Selen

$$16,0^\circ - 27,5^\circ = 6,310 + 0,00220 (t - 16^\circ)$$

$$30,0^\circ - 42,4^\circ = 6,345 + 0,00705 (t - 30^\circ)$$

$t$	$E$ gef.	$E$ ber.	$\Delta E \cdot 10^{-3}$
16,0	6,311	6,310	+ 1
19,1	6,316	6,317	- 1
22,8	6,325	6,325	0
24,3	6,328	6,328	0
27,5	6,336	6,335	+ 1
28,7	6,339	6,338	+ 1
32,3	6,360	6,361	- 1
37,0	6,394	6,394	0
42,4	6,432	6,432	0
46,2	6,453	6,459	- 6
50,6	6,472	6,490	- 18
54,6	6,485	6,528	- 43
59,0	6,493	6,549	- 56

## Salicin

$$35,0^\circ - 43,0^\circ = 4,920 + 0,0255 (t - 35^\circ)$$

$$45,0^\circ - 50,0^\circ = 5,195 + 0,0660 (t - 45^\circ)$$

<i>t</i>	<i>E</i> gef.	<i>E</i> ber.	$\Delta E \cdot 10^{-3}$
35,0	4,920	4,920	+ 0
37,5	4,981	4,984	- 3
40,6	5,063	5,063	0
41,0	5,075	5,073	+ 2
41,5	5,087	5,086	+ 1
42,1	5,099	5,101	- 2
43,0	5,124	5,124	0
43,5	5,141	5,136	+ 5
44,0	5,152	5,150	+ 2
45,1	5,195	5,195	0
45,5	5,227	5,228	- 1
46,0	5,262	5,261	+ 1
47,1	5,329	5,329	0
48,0	5,393	5,394	- 1
48,6	5,432	5,432	0
50,0	5,527	5,525	+ 2

## Phenolphthalin

$$68,0^\circ - 77,0^\circ = 3,202 + 0,0106 (t - 68^\circ)$$

$$79,0^\circ - 100,0^\circ = 3,336 + 0,0198 (t - 79^\circ)$$

<i>t</i>	<i>E</i> gef.	<i>E</i> ber.	$\Delta E \cdot 10^{-3}$
67,5	3,116	3,117	- 1
70,1	3,223	3,223	0
72,0	3,244	3,245	- 1
73,6	3,260	3,261	- 1
75,0	3,276	3,276	0
76,1	3,285	3,288	- 3
77,0	3,298	3,297	+ 1
78,4	3,324	3,313	+ 11
79,0	3,336	3,336	0
79,6	3,351	3,348	+ 3
82,3	3,401	3,401	0
85,0	3,457	3,455	+ 2
88,1	3,518	3,516	+ 2
89,8	3,549	3,550	- 1
91,1	3,574	3,576	- 2
92,2	3,595	3,596	- 1
95,1	3,658	3,656	+ 2
96,1	3,676	3,676	0
100,0	3,754	3,754	0

Die Temperatur  $t_w$  des Wendepunktes der ersten Ableitungen von  $V$ ,  $n$  und  $E$  in Abhängigkeit von der Temperatur lässt sich aus diesen Werten nicht bequem ermitteln, weil sie, wenn sie aus den Bestimmungen von  $V$ ,  $n$  und  $E$  berechnet werden, mit relativ großen Fehlern behaftet sind. Daher empfiehlt es sich, die Werte von  $V$ ,  $n$  und  $E$  in Abhängigkeit von der Temperatur in hinreichend großem Maßstabe darzustellen und dann durch die betreffenden Punkte

## Brucin

$$60,0^\circ - 77,4^\circ = 3,771 + 0,00108 (t - 60^\circ)$$

$$81,5^\circ - 100^\circ = 3,797 + 0,00333 (t - 81,5^\circ)$$

<i>t</i>	<i>E</i> gef.	<i>E</i> ber.	$\Delta E \cdot 10^{-3}$
61,7	3,774	3,773	+ 1
65,5	3,777	3,777	0
70,0	3,781	3,782	- 1
72,5	3,784	3,785	- 1
77,4	3,790	3,790	0
81,5	3,798	3,797	+ 1
85,0	3,808	3,809	- 1
87,6	3,819	3,817	+ 2
91,1	3,830	3,831	- 1
98,2	3,854	3,855	- 1

## Kolophonium

$$15,0^\circ - 28,9^\circ = 2,398 + 0,00115 (t - 15^\circ)$$

$$31,0^\circ - 65,0^\circ = 2,420 + 0,00211 (t - 31^\circ)$$

<i>t</i>	<i>E</i> gef.	<i>E</i> ber.	$\Delta E \cdot 10^{-3}$
15,7	2,399	2,399	0
18,3	2,403	2,401	+ 2
20,1	2,405	2,404	+ 1
23,2	2,408	2,407	+ 1
26,2	2,410	2,411	- 1
28,9	2,415	2,414	+ 1
31,0	2,420	2,420	0
31,2	2,421	2,421	0
34,9	2,428	2,428	0
39,0	2,435	2,437	- 2
45,1	2,451	2,450	+ 1
47,7	2,456	2,455	+ 1
54,1	2,469	2,469	0
65,0	2,493	2,492	+ 1

zwei Gerade zu legen. Der Schnittpunkt dieser beiden Geraden entspricht, innerhalb der Fehlergrenze, der Temperatur des Wendepunktes  $t_w$ . Wie aus folgender Tabelle zu ersehen ist, stimmen die so ermittelten Temperaturen  $t_w$  für die spezifische Wärme  $c_p$ , die Ausdehnung  $dv/dt$  und die ersten Differentialquotienten  $dn/dt$  sowie  $dt/dt$  innerhalb der Fehlergrenze überein und außerdem mit der Temperatur  $t_g$  des Auftretens beginnender Sprödigkeit. Und zwar gilt das sowohl für einheitliche Stoffe, als auch für ein Gemisch vieler Stoffe, wie das Kolophonium.

	$c_p$	$\frac{d v}{d t}$	$\frac{d n}{d t}$	$\frac{d E}{d t}$	$t_g$
Selen . . . . .	$30,0 \pm 0,4$	$29,8 \pm 0,3$	—	$29,4 \pm 0,2$	$30,7 \pm 0,6$
Salicin . . . . .	$44,4 \pm 0,4$	$44,3 \pm 0,3$	$47,4 \pm 0,5$	$44,5 \pm 0,2$	$43,3 \pm 0,4$
Brucin . . . . .	$79,1 \pm 0,4$	$79,5 \pm 0,3$	$83,6 \pm 0,5$	$79,5 \pm 0,5$	$78,0 \pm 0,3$
Phenolphthalin . . . . .	—	—	—	$78,0 \pm 0,3$	$77,0 \pm 0,5$
Kolophonium . . . . .	$30,4 \pm 0,6$	$29,5 \pm 0,4$	—	$29,3 \pm 0,4$	$29,5 \pm 0,3$

Nimmt man an, daß im Glaszustand die Moleküle in regelloser Anordnung und Orientierung vorhanden und so dicht gegeneinander gepackt sind, daß sie sich berühren, so kann man die Volumenvergrößerung mit wachsender Temperatur auf die Vergrößerung der Moleküle selbst zurückführen, verursacht durch die Zunahme der Amplituden der Atomschwingungen im Molekül. Die Annahme des Sichberührens der Moleküle im Glaszustand entspricht der Folgerung, daß sie in diesem Zustand nicht mehr drehbar sind. Diese Folgerung ist wohl aus der Tatsache zu ziehen, daß die erzwungene Doppelbrechung der Gläser bei ihrer Erweichung verschwindet.

Da sich die spezifischen Wärmen im Glas- und im Kristallzustand nicht merklich unterscheiden und außerdem für beide Zustände die Additivität der spezifischen Wärmen jedenfalls angenähert gilt, so darf man annehmen, daß bis zur Temperatur des Beginns des Erweichungsintervales, die dem Kristall und dem Glase zugeführte Wärme nur zur Energieerhöhung der Atomschwingungen gebraucht wird, daß also der Energieanteil, der auf die Erhöhung der Molekülschwingungen fällt, bis zu dieser Temperatur zu vernachlässigen ist.

Rücken bei Erhöhung der Temperatur im Erweichungsgebiet die Moleküle voneinander ab, so muß sich sowohl der Wärmeinhalt und das spezifische Volumen schneller ändern als zuvor, denn zur Ausdehnung der Moleküle kommt hinzu die Volumenvermehrung, verursacht durch ihr Abrücken voneinander und für den Energieinhalt die Arbeit, die beim Auseinanderrücken zu leisten ist. Hierzu kommt noch die Energieaufnahme für die Rotation der Moleküle. Es ist also zu erwarten, daß von der Temperatur des Erweichens an, das Volumen und der Wärmeinhalt schneller anwachsen werden als zuvor. Dieses Anwachsen kann nicht diskontinuierlich vor sich gehen, sehr wohl aber auf einer Kurve mit einem Wendepunkt erfolgen, denn zuerst wird bei gleicher Temperatursteigerung die relative Zahl der auseinanderrückenden Moleküle größer sein, als zum Schluße dieses Vorganges.

Im engsten Zusammenhang mit dem Anwachsen des Volumens und des Energieinhaltes befindet sich die schnellere Abnahme des Brechungskoeffizienten  $n$ , beim Übergang von Glas in den hochviskosen Zustand. Der Brechungskoeffizient ist ja um so größer, je dichter der betreffende Stoff ist.

Die DEK mal der Feldstärke ist gleich der Gesamtpolarisation, welche in einer Verschiebung der Ladung in den Atomen und Mole-

külen bei der angelegten Feldstärke besteht. Bezuglich der Temperaturabhängigkeit der DEK ist zu unterscheiden zwischen einem Betrage derselben, welcher der Polarisation der Atome und einem solchen, der der Polarisation der Moleküle zukommt. Im Glaszustand sind die Moleküle nicht drehbar, infolgedessen ist der Betrag der DEK verursacht durch eine Molekülpolarisation, nicht vorhanden. Kommt beim Erweichen eines Glases zur Atompolarisation die Molekülpolarisation hinzu, so muß die DEK schneller anwachsen als zuvor.

Man übersieht also, daß die physikalischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Temperatur sich im Erweichungsintervall ganz analog ändern müssen und zwar nicht diskontinuierlich, sondern auf einer Geraden, welche im Erweichungsintervall gebogen ist. Aus dieser Form der Kurven leiten sich für ihre Differentialquotienten Kurven mit Wendepunkten ab.

Wie erwähnt, läßt sich die Abhängigkeit der DEK von der Temperatur im Erweichungsgebiet durch je eine Gerade für den Glas- und eine für den hochviskosen Zustand, wiedergeben. Die Differenz der Neigungen dieser beiden Geraden dividiert durch die Neigung der Geraden für den Glaszustand ist für die verschiedenen Eigenschaften bei ein und demselben Stoff von derselben Größenordnung, wie aus folgender Tabelle zu ersehen ist, obwohl die absoluten Werte der betreffenden Differentialquotienten sehr verschieden sind.

	$\left(\frac{d v}{dT}\right)_{fl} - \left(\frac{d v}{dT}\right)_{gl}$	$\left(\frac{d E}{dt}\right)_{fl} - \left(\frac{d E}{dt}\right)_{gl}$	$\left(\frac{d n}{dt}\right)_{fl} - \left(\frac{d n}{dt}\right)_{gl}$	$\left(\frac{dc_p}{dt}\right)_{fl} - \left(\frac{dc_p}{dt}\right)_{gl}$
	$\left(\frac{d v}{dT}\right)_{gl}$	$\left(\frac{d E}{dt}\right)_{gl}$	$\left(\frac{d n}{dt}\right)_{gl}$	$\left(\frac{dc_p}{dt}\right)_{gl}$
Selen . . .	1,84	2,20	—	0,70
Salicin . . .	2,53	1,59	2,50	—
Piperin . . .	1,13	—	1,20	—
Brucin . . .	2,64	2,09	—	—
Kolophonium	0,58	0,87	—	—
Phenol-phthalin	—	0,83	—	—

Man darf hierin einen Hinweis darauf erblicken, daß die Änderungen der verschiedenen Eigenschaften beim Abrücken der Moleküle voneinander, dieser Volumenänderung pro ein Grad, nahezu proportional sind.

Die mittlere Abweichung vom mittleren Quotienten 1,59 beträgt rund 50%. Addiert man zu jenen Quotienten der Tabelle

die Zahl eins, so hat der Differentialquotient der Eigenschaft nach der Temperatur im hochviskosen Zustand, dividiert durch den im Glaszustand, dieselbe Größenordnung. Das Mittel dieses Quotienten beträgt 2,61 und die mittlere Abweichung nur 27%.

Die MAXWELL'sche Beziehung  $n^2 = E$  ist, wie aus folgender Tabelle zu ersehen ist, nur für Kolophonium angenähert erfüllt, nicht aber für Salicin und Bruein, bei denen die Gültigkeit dieser Beziehung ihrer Konstitution nach nicht zu erwarten ist. Nach P. DRUDE<sup>1)</sup> und P. WALDEN<sup>2)</sup> erhöhen OH-Gruppen die DEK besonders stark, aber auch NH<sub>2</sub>-Gruppen wirken erhöhend, daher ist wohl auch die Abweichung von der MAXWELL'schen Beziehung am größten beim Salicin.

	<i>t</i>	<i>E</i>	<i>n</i> <sup>2</sup>
Kolophonium . . . .	gl. 15°	2,398	2,384
	fl. 45°	2,437	2,353
Salicin . . . . .	gl. 35°	4,920	2,446
	fl. 50°	5,527	2,443
Bruein . . . . .	gl. 66°	3,777	2,618
	fl. 98°	3,854	2,598

Die mit der MAXWELL'schen Beziehung zusammenhängende CLAUSIUS-MOSOTTI'sche Forderung

$$\frac{E - 1}{E + 2} \cdot v = \text{const}$$

ist ebenfalls nicht erfüllt, da die DEK mit wachsender Temperatur zunimmt und dasselbe für das Volumen gilt.

Für Kolophonium konnte die DEK in Abhängigkeit von der Temperatur im Intervall von 10—170° bestimmt werden, weil bei diesem Stoff die Kristallisation in diesem weiten Intervall nicht eintritt. Die Messungen konnten nur bis 170° fortgesetzt werden, weil bei noch höheren Temperaturen Blasenbildung im leicht flüssigen Kolophonium eintrat. In Fig. 6 sind die gemessenen Werte wiedergegeben. Bei der Temperatur *t<sub>w</sub>* ist ein Knick zu erkennen. Von der Temperatur *t<sub>w</sub>* an wächst die DEK schneller an, als unterhalb derselben. Zuerst fast geradlinig, dann schneller und von etwa 100° an wieder langsamer. Im Gebiet von 30—100° wächst die Viskosität von 27,66 bis etwa  $1 \cdot 10^{13}$  an, während die DEK von 20 bis 170° nur um 18% zunimmt.

<sup>1)</sup> P. DRUDE, Z. phys. Chem. **23** (1897), 267.

<sup>2)</sup> P. WALDEN, Z. phys. Chem. **70** (1910), 569.

Bei leichtbeweglichen Flüssigkeiten nimmt die DEK mit wachsender Temperatur ausnahmslos ab, weil nach DEBYE<sup>1)</sup> die molekulare Wärmebewegung die Ausrichtung der Moleküle im elektrischen Felde behindert und zwar um so stärker, je höher die Temperatur ist.

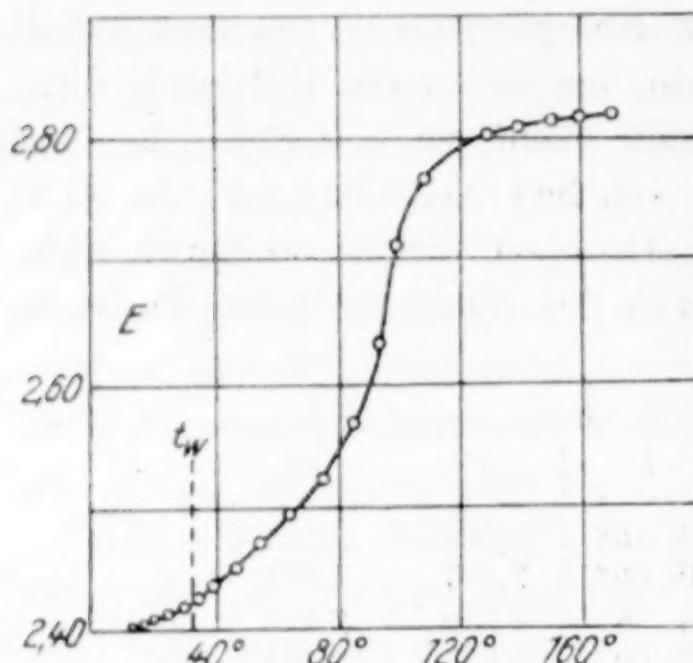


Fig. 6. Kolophonium

Im hochviskosen Gebiet, in dem die molekulare Bewegung die Ausrichtung der Moleküle im elektrischen Felde viel weniger behindert als in leicht beweglichen Flüssigkeiten, ergibt sich im Gegensatz zu den leicht beweglichen Flüssigkeiten nicht eine Abnahme der DEK mit wachsender Temperatur, sondern eine Zunahme, die von ISNARDI<sup>2)</sup> auch für mehrere Stoffe im Kristallzustand gefunden worden ist.

Beim Schmelzpunkt nimmt die DEK von der des Kristalles zu der der Flüssigkeit diskontinuierlich zu. Diese Beträge sind allerdings recht verschieden. Beim Benzol am kleinsten, beim Äthyläther am größten. In der folgenden Tabelle sind für die Schmelzpunkte die Werte der DEK im flüssigen  $E_{\text{fl}}$  und im Kristallzustand  $E_{\text{Kr}}$  angegeben. Dieser Quotient ist am kleinsten bei Kohlenwasserstoffen und beim Schwefelkohlenstoff, größer bei Chloroform, und am größten beim Äthyläther.

	Benzol	Toluol	<i>m</i> -Xylol
$E_{\text{fl}} \dots$	2,363	2,632	2,600
$E_{\text{Kr}} \dots$	2,345	2,530	2,400
<hr/>			
	Schwefelkohlenstoff	Chloroform	Äthyläther
$E_{\text{fl}} \dots$	2,930	6,750	8,950
$E_{\text{Kr}} \dots$	2,810	3,050	2,100

In Fig. 7 sind diese Erfahrungen in einem Diagramm zusammengefaßt. Bei der Temperatur  $t_w$  tritt auf der Kurve der DEK ein

<sup>1)</sup> P. DEBYE, Polare Molekel 1929.

<sup>2)</sup> H. ISNARDI, Z. Phys. 9 (1922), 156.

Knick auf. Mit wachsender Temperatur wächst die DEK zuerst an, erreicht ein Maximum und sinkt dann im Gebiet leicht beweglicher flüssiger Zustände stark ab. Die DEK im Kristallzustand wächst bis zum Schmelzpunkt  $t_s$  langsam an und springt dann auf den Wert der Flüssigkeitslinie. Für das Kolophonium ist die DEK sowohl im Glaszustand als auch für hochviskose Zustände und bis in die Zustände leicht beweglicher Flüssigkeiten verfolgt worden, und das Maximum, wenn auch nicht überschritten, so doch fast erreicht worden.

**Der spezifische Widerstand schlechtleitender Gläser in Abhängigkeit von der Temperatur**

Die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes wurde bei den Gläsern: Salicin, Phenolphthalin und Selen gemessen, deren spezifischer Widerstand im Temperaturbereich von 10—180° mit steigender Temperatur von etwa  $10^{13}$  bis auf  $10^8$  Ohm abnahm. Dementsprechend wurde die Versuchsanordnung (Fig. 8) und die

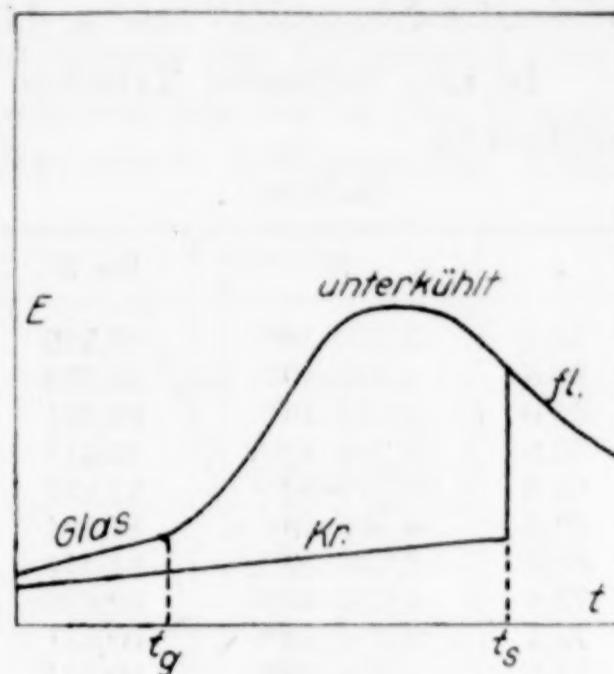


Fig. 7

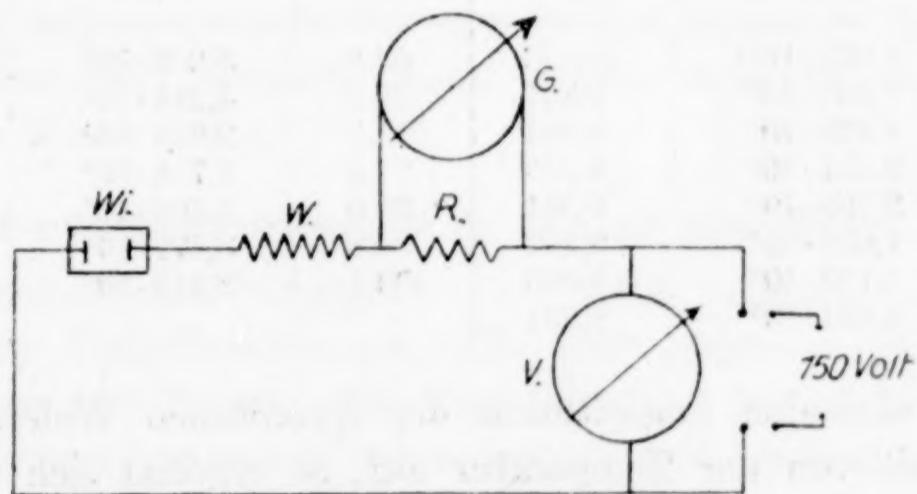


Fig. 8

Empfindlichkeit des Galvanometers gewählt. Kolophonium hatte bis zur Temperatur von 150° einen spezifischen Widerstand, der größer als  $1 \cdot 10^{13}$  Ohm war.

Die Widerstandsbestimmung wurde mittels Gleichstrom ausgeführt, durch Anlegung der Spannung von 150 Volt einer Anodenbatterie, Messen ihrer Spannung mit einem in Volt geteilten Volt-

meter  $V$  und des Stromes durch das Galvanometer  $G$  (Empfindlichkeit  $2,5 \cdot 10^{-9}$  Amp. pro Skalenteil).

Die Elektroden des Widerstandsgefäßes  $W$ , eines Glaszyinders, bestanden aus zwei konzentrisch gebogenen Nickelblechen. Die Widerstandskapazität betrug 0,0210 Ohm/cm.

In den folgenden Tabellen sind die Ergebnisse der Messungen angegeben.

### Salicin .

$t$	$W$	$\log W$
58,2	$3,350 \cdot 10^{13}$	13,525
60,5	$1,349 \cdot 10^{13}$	13,130
62,0	$5,024 \cdot 10^{12}$	12,701
63,5	$3,259 \cdot 10^{12}$	12,513
65,0	$1,521 \cdot 10^{12}$	12,182
67,6	$6,368 \cdot 10^{11}$	11,804
69,0	$2,735 \cdot 10^{11}$	11,437
73,4	$4,820 \cdot 10^{10}$	10,683
78,1	$2,576 \cdot 10^{10}$	10,411
82,2	$1,334 \cdot 10^{10}$	10,125
86,0	$7,962 \cdot 10^9$	9,901
89,8	$3,581 \cdot 10^9$	9,554
94,9	$1,791 \cdot 10^9$	9,253
101,5	$6,486 \cdot 10^8$	8,812
110,1	$1,688 \cdot 10^8$	8,227

### Phenolphthalin

$t$	$W$	$\log W$
104,5	$8,356 \cdot 10^{12}$	12,926
107,4	$3,098 \cdot 10^{12}$	12,491
111,2	$1,268 \cdot 10^{12}$	12,103
113,5	$5,623 \cdot 10^{11}$	11,750
116,1	$2,496 \cdot 10^{11}$	11,387
122,2	$4,853 \cdot 10^{10}$	10,686
124,6	$2,239 \cdot 10^{10}$	10,350
128,1	$1,000 \cdot 10^{10}$	10,000
130,5	$6,339 \cdot 10^9$	9,802
138,0	$1,718 \cdot 10^9$	9,235
143,2	$7,656 \cdot 10^8$	8,884
147,0	$3,548 \cdot 10^8$	8,550
155,7	$1,012 \cdot 10^8$	8,005
165,0	$2,109 \cdot 10^7$	7,324

### Selen

$t$	$W$	$\log W$	$t$	$W$	$\log W$
10,0	$1,023 \cdot 10^{10}$	10,010	59,8	$5,058 \cdot 10^8$	8,704
13,8	$7,603 \cdot 10^9$	9,881	66,2	$4,246 \cdot 10^8$	8,628
21,5	$4,808 \cdot 10^9$	9,682	72,7	$3,936 \cdot 10^8$	8,595
30,1	$2,951 \cdot 10^9$	9,470	77,4	$3,715 \cdot 10^8$	8,570
34,9	$2,259 \cdot 10^9$	9,354	85,0	$3,556 \cdot 10^8$	8,551
40,5	$1,629 \cdot 10^9$	9,212	90,8	$3,177 \cdot 10^8$	8,502
46,0	$1,122 \cdot 10^9$	9,050	100,1	$2,812 \cdot 10^8$	8,449
51,6	$8,531 \cdot 10^8$	8,931			

Trägt man den Logarithmus des spezifischen Widerstandes in Abhängigkeit von der Temperatur auf, so ergeben sich zwei logarithmische Gerade (Fig. 9), die sich bei der Temperatur  $t_e$  schneiden. Beim Selen konnte der Widerstand bis  $10^9$  verfolgt werden, also bis auf  $20^\circ$  unterhalb der Temperatur  $t_w$ , bei welcher der Knick auf der Volumenisobare, der des Wärmeinhaltes, der der DEK und der des Brechungskoeffizienten liegt. Bei dieser Temperatur tritt ein Knick auf der logarithmischen Geraden nicht auf, wohl aber bei der Temperatur  $t_f$ , bei der sich die ersten dünnen Fäden aus dem Glase ziehen lassen.

	$t_f$	$t_l$	$t_w$
Phenolphthalin . . . . .	125°	126°	78°
Salicin . . . . .	68	72	43
Selen . . . . .	64	62	30

Beim Phenolphthalin und Salicin konnte der Widerstand nicht bis ins Glasgebiet verfolgt werden, sondern nur bis zu der Temperatur, bei der der Widerstand den Wert von  $1 \cdot 10^{13}$  erreichte. Diese

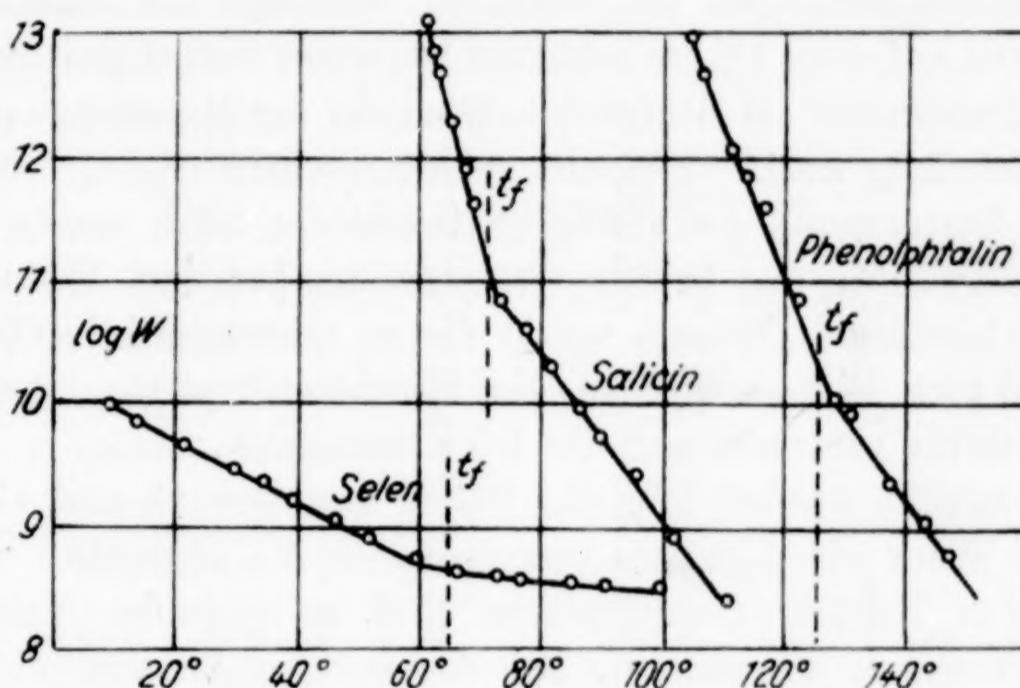


Fig. 9

Temperatur liegt unterhalb der des Fadenziehpunktes  $t_f$  und auf der logarithmischen Geraden beider Stoffe, tritt bei der Temperatur  $t_f$  der Knick auf.

#### Die Temperaturabhängigkeit der DEK von Silikatgläsern

Die Temperaturabhängigkeit der DEK einiger Silikatgläser wurde bis zu Temperaturen von 600—700° gemessen. Zu höheren Temperaturen hin konnte die Messung nicht fortgesetzt werden, da die Gläser erweichten und daher der Abstand der beiden Kondensatorplatten sich zu verringern begann. Die Meßanordnung war die oben beschriebene, der Kondensator aber war ein anderer. Die Gläser wurden in Form von planparallelen Kreisscheiben von 1,5 mm Dicke und 40 mm Durchmesser zwischen zwei kreisrunden Goldscheiben von je 30 mm Durchmesser gebracht, die durch zwei Scheiben aus Asbestschiefer an die Glasplatte gedrückt wurden. Dieser Kondensator wurde im elektrischen Ofen erhitzt. Nach dem Erhitzen auf 700° waren die beiden Goldplättchen an der Glas-

scheibe festgeklebt, doch gelang es immer, sie mit einem Rasiermesser vom Glasplättchen zu trennen.

Bei der Berechnung der DEK wurde die durch die Ausdehnung des Glases bedingte Dickenzunahme der Glasplatte und die Flächenzunahme der Goldplättchen berücksichtigt.

Diese Korrektur vergrößert bei  $500^\circ$  die Kapazität um 0,05 cm, während die Kapazität des Kondensators rund 4 cm war. Der absolute Fehler der Messungen mag wegen der Unbestimmtheit der Kondensatordimensionen 5% betragen, während die relative Meßgenauigkeit auf etwa 1% zu schätzen ist, wenn darauf geachtet wird, daß die Temperatur im elektrischen Ofen vor der Messung mindestens 30 Minuten lang auf  $1^\circ$  konstant gehalten wird.

Zur Bestimmung der absoluten Größe der DEK wurde bei  $15^\circ$  die Luftkapazität der beiden Goldscheiben für den Abstand von 1,50 mm bestimmt. Sodann wurde die zu untersuchende Glasplatte von 1,50 mm Dicke zwischen die Kondensatorplatten geschoben, die Kapazität gemessen und die DEK berechnet.

Untersucht wurden folgende Gläser von SCHOTT und Gen., für die vom Werk die Kohäsionstemperaturen  $K_p$  angegeben waren.<sup>1)</sup> Neben den Kohäsionstemperaturen sind in folgender Tabelle die Temperaturen  $t_g$  verzeichnet, bei der in den Gläsern die ersten Sprünge erzeugt werden konnten. Zur Ermittlung der Temperatur  $t_g$  wurden die Gläser zu dünnen Schichten auf den Boden eines Platintiegels geschmolzen und langsam abgekühlt. Mit einem spitzen Stahlstab wurde dann ein ziemlich kräftiger Stoß auf die Glasschicht ausgeübt. Trat ein Sprung ein, so wurde die betreffende Temperatur notiert. Das Glas wieder erhitzt bis der Sprung verschwand, dann wieder abgekühlt und die Temperaturen notiert, bei denen kein Sprung auftrat und bei denen ein Sprung entstand. In dieser Weise war es möglich, die Temperatur des Auftretens der ersten Sprünge bis auf  $10^\circ$  zu bestimmen. Die ersten vier Gläser sind nach zunehmender Dichte geordnet, mit der die Differenzen  $K_p - t_g$  erheblich abnehmen.

	$K_p$	$t_g$	$K_p - t_g$	$d$
Borkron . . . . .	0144	577°	400°	2,48
Baritkron . . . . .	0211	632	470	3,21
Baritkron . . . . .	0102	493	420	3,86
Schwerflint . . . . .	041	465	425	4,44
Spiegelglas . . . . .	—	—	390	—

<sup>1)</sup> E. ZSCHIMMER, Silikatzeitschr. 2 (1914), 129.

Weil vor jeder Messung der DEK die Temperatur mindestens 30 Minuten lang konstant gehalten werden mußte, so konnte man bei höheren Temperaturen nur je fünf Messungen in 8 Stunden ausführen. In der Regel wurde bei steigender Temperatur gemessen, doch wurde auch festgestellt, daß bei fallender Temperatur dieselben Werte erreicht wurden, die bei steigender Temperatur gemessen waren, wie in der Tabelle bei Baritkronglas 0211 zu ersehen ist.

Die folgenden Tabellen enthalten die Messungen und in Fig. 10 sind sie graphisch dargestellt.

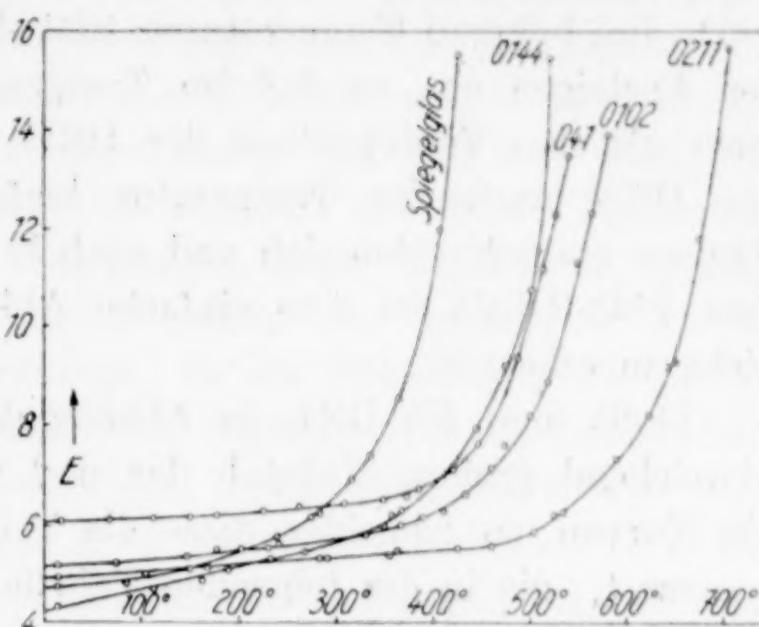


Fig. 10

**Borkron 0144**

$t^{\circ}$	E	$t^{\circ}$	E
14	4,36	366	6,26
113	4,73	421	7,07
163	4,86	446	7,90
191	5,08	475	9,20
232	5,31	502	10,74
268	5,40	520	15,47
350	5,96	525	17,04
358	6,19	540	22,42

**Baritkron 0211**

$t^{\circ}$	E	$t^{\circ}$	E
15	4,96	650	9,28
168	5,16	622	8,19
286	5,28	537	6,20
356	5,38	525	6,18
426	5,48	502	5,81
591	7,30	461	5,51
642	9,19	362	5,42
706	15,65	290	5,30
745	20,75	105	5,05
675	11,80		

**Baritkron 0102**

$t^{\circ}$	E	$t^{\circ}$	E
15	5,20	411	6,26
75	5,23	433	6,57
147	5,34	460	7,08
227	5,47	475	7,57
256	5,53	500	8,14
290	5,63	517	8,86
330	5,80	551	11,31
366	5,97	563	12,30
388	6,12	582	13,89

**Scherflint 041**

$t^{\circ}$	E	$t^{\circ}$	E
18	6,07	373	6,54
68	6,10	386	6,69
112	6,13	417	7,04
150	6,16	445	7,63
177	6,18	468	8,45
225	6,26	484	9,33
263	6,36	512	11,22
307	6,38	527	12,30
350	6,44	539	13,46

**Spiegelglas**

$t^{\circ}$	E	$t^{\circ}$	E	$t^{\circ}$	E
15	4,77	239	5,73	366	8,50
84	4,79	275	6,14	408	11,92
105	5,03	283	6,22	426	15,52
149	5,11	315	6,86	456	19,68
203	5,49	336	7,36	481	25,33

Bei den optischen Gläsern aus Jena wächst die DEK mit der Temperatur bis etwa  $300^{\circ}$  linear an, beim Spiegelglas aber nur bis  $200^{\circ}$ . Bei höheren Temperaturen tritt dann ein sehr beschleunigendes Ansteigen ein, so daß im Temperaturintervall von  $300$ — $600^{\circ}$  mehr als eine Verdoppelung der DEK vor sich geht. Die Kurven der DEK nach der Temperatur laufen einander nicht parallel, sondern überschneiden sich und auch in der Glasreihe mit wachsendem PbO-Gehalt ist eine einfache Abhängigkeit vom PbO-Gehalt nicht zu erkennen.

Stellt man die DEK in Abhängigkeit von der Temperatur in hinreichend großem Maßstab dar und zeichnet die Asymptoten an die Kurven, so schneiden diese die Temperaturachse bei der Temperatur  $t_a$ , die in der folgenden Tabelle angegeben ist.

	$t_a$	$K_p$
0144	<b>492°</b>	(577°)
0211	<b>630</b>	<b>632</b>
0102	<b>490</b>	<b>493</b>
041	<b>460</b>	<b>465</b>
Spiegelglas	<b>360</b>	

Vergleicht man die so gefundenen Temperaturen  $t_a$  mit der Kohäsionstemperatur  $K_p$ , so findet man bei den Gläsern 0211, 0102 und 041 eine gute Übereinstimmung dieser beiden Temperaturen.

Stellt man den Logarithmus der DEK in Abhängigkeit von der Temperatur dar, so erhält man je 3 logarithmische Gerade. Beim Schwerflintglas 041 ist die mittlere logarithmische Gerade besonders kurz. Die Schnittpunkte der drei logarithmischen Geraden sind in der folgenden Tabelle angegeben.

	I. Schnittpunkt	II. Schnittpunkt	$t_g$
0144	<b>390°</b>	<b>505°</b>	<b><math>400^{\circ} \pm 10^{\circ}</math></b>
0211	<b>483°</b>	<b>630°</b>	<b><math>470^{\circ} \pm 10^{\circ}</math></b>
0102	<b>290°</b>	<b>425°</b>	<b><math>420^{\circ} \pm 10^{\circ}</math></b>
041	<b>350°</b>	<b>415°</b>	<b><math>425^{\circ} \pm 10^{\circ}</math></b>
Spiegelglas	<b>150°</b>	<b>330°</b>	<b><math>390^{\circ} \pm 20^{\circ}</math></b>

Wie aus dieser Zusammenstellung zu ersehen ist, liegt die Temperatur  $t_g$ , bei der das Glas spröde wird, bei den ersten Gläsern in der Nähe der Temperatur des ersten Knickes, bei den folgenden zwei Gläsern einige Grade oberhalb der Temperatur des zweiten Knickes und beim Spiegelglas erheblich darüber.

Sucht man weitere Übereinstimmungen der Temperaturen charakteristischer Punkte auf den Kurven physikalischer Eigenschaften in Abhängigkeit von der Temperatur bei Silikatgläsern, so ist vor allen Dingen der Befund von W. SCHÖNBORN<sup>1)</sup> zu erwähnen. Die Ausdehnung eines Boratglases ändert sich bis 485° linear mit der Temperatur und von 485° an stärker. Bei dieser Temperatur ist entsprechend früheren Erfahrungen nach, bei Salicin, Brucin, Selen, Phenolphthalin und Kolophonum, die Temperatur des Beginns der Sprödigkeit zu erwarten. In der Nähe dieser Temperatur bei 493° fand SCHÖNBORN auch den Schnittpunkt der beiden logarithmischen Geraden des spezifischen elektrischen Widerstandes.

Beim Thüringer Glas fand M. FULDA<sup>2)</sup> zwei Knicke an der logarithmischen Geraden des spezifischen Widerstandes bei 460° und 650°. Während für ein Thüringer Glas mit 3% Goldgehalt die Temperatur des Rotwerdens der Ausscheidung von kolloidalen Goldteilchen<sup>3)</sup> sich zu 392° ± 6° ergab und das Verschwinden der Doppelbrechung, beim Erhitzen abgeschreckter Gläser, bei derselben Temperatur gefunden wurde. Beim Überschreiten der Temperatur von 460° nimmt der logarithmische Widerstand stärker ab als zuvor, wahrscheinlich weil hier die Ionenbeweglichkeit schnell anzuwachsen beginnt. Die Diffusion von den im Glase gelösten Goldatomen beginnt aber schon bei Temperaturen, die um 100° tiefer liegen, merklich zu werden.

<sup>1)</sup> W. SCHÖNBORN, Z. Phys. 22 (1924), 305.

<sup>2)</sup> M. FULDA, Sprechsaal 42 (1927), 769.

<sup>3)</sup> G. TAMMANN u. H. SCHRADER, Z. anorg. u. allg. Chem. 184 (1929), 293.

**Göttingen, Institut für physikalische Chemie.**

Bei der Redaktion eingegangen am 31. Januar 1931.

## Zersetzung von Kobalt-Kalium-oxalat und Kobalt-Natrium-nitrit durch Licht

Von W. V. BHAGWAT und N. R. DHAR<sup>1)</sup>

VRÁNEK<sup>2)</sup> untersuchte die Zersetzung von Kobalt-Kalium-oxalat im Dunkeln und bei Bestrahlung mit verschiedenen Wellenlängen. Er fand, daß die Geschwindigkeit der Zersetzung im Licht direkt der absorbierten Lichtenergie proportional ist.

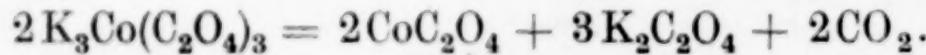
In verschiedenen Mitteilungen aus diesem Laboratorium haben wir gezeigt, daß die Beziehung zwischen der Geschwindigkeit einer Reaktion und der Lichtintensität oder dem Betrag der absorbierten Energie nicht quantitativ feststeht, sondern abhängig ist von dem Verhältnis der photochemischen und thermischen Geschwindigkeit der betreffenden Reaktion. Bei manchen Reaktionen ändert sich die Beziehung zwischen Geschwindigkeit und Betrag der absorbierten Energie von  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{3}{2}$  unter verschiedenen Versuchsbedingungen.

Wir haben die Lichtzersetzung nochmals untersucht und konnten zeigen, daß auch bei dieser Reaktion die Beziehung zwischen Geschwindigkeit und Menge der adsorbierten Energie sich ändert mit einem Wechsel des Verhältnisses der photochemischen zur thermischen Geschwindigkeit.

Wir haben auch gezeigt, daß die Ordnung dieser Lichtzersetzung ebenso wie die beim Kobalt-Natrium-nitrit abhängig ist von dem Betrag der absorbierten Energie.

Die Geschwindigkeit beider Reaktionen konnte verfolgt werden durch Bestimmung der Änderung der Extinktionskoeffizienten der Lösungen durch das Spektrophotometer vom Nutting.

Die Zersetzung von Kobalt-Kalium-oxalat erfolgt nach der Gleichung:

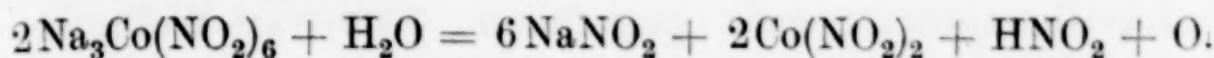


Das wenig lösliche Kobaltoxalat ( $\text{CoC}_2\text{O}_4$ ) muß vor der Bestimmung des Extinktionskoeffizienten abfiltriert werden.

<sup>1)</sup> Aus dem englischen Manuskript übersetzt von I. KOPPEL, Berlin.

<sup>2)</sup> J. VRÁNEK, Z. Elektrochem. **23** (1917), 336.

Die Zersetzung von Kobalt-Natrium-nitrit findet nach der folgenden Gleichung statt:



Die Farbe der Lösungen vom Kobalt-Natrium-nitrit ist auch in starker Verdünnung sehr tief, und daher beeinflußt die schwach rötliche Färbung der Kobaltosalze die Messung des Extinktionskoeffizienten von Kobalt-Natrium-nitrit nicht erheblich.

Der Betrag der absorbierten Energie wurde durch eine Thermosäure nach MOLL mit einem empfindlichen Galvanometer gemessen. Die Thermosäule wurde geeicht durch eine Hefnerlampe.

### Kobalt-Kalium-oxalat

Das Salz wurde hergestellt nach dem Verfahren von SÖRENSEN<sup>1)</sup>, welcher angibt, daß die glänzenden tiefgrünen Kristalle der Verbindung der Formel  $\text{K}_3\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  entsprechen; wir fanden jedoch, daß nach mehrfacher Kristallisation aus Alkohol die Verbindung der Formel  $\text{K}_3\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  entspricht. Wir wiederholten die Darstellung verschiedene Male und erhielten bei sorgfältiger Reinigung stets das Salz mit 10 Molen Kristallwasser.

Die folgenden Ergebnisse wurden im Sonnenlicht erhalten:

Konzentration des Salzes = 0,00645 Molar. Temperatur = 22° C

Zeit in Minuten	Extinktionskoeffizient	$K_0 = \frac{x}{t}$ (nullmolekular)
0	1,30	—
2	1,16	0,0700
5 $\frac{1}{2}$	0,91	0,0709
8 $\frac{1}{2}$	0,69	0,0717
12	0,45	0,0709
Mittel		0,0709

Es wurden auch Bestimmungen im Sonnenlicht bei anderen Temperaturen ausgeführt, wobei sich die folgenden Zahlen ergaben:

Temperatur ° C	Geschwindigkeitskoeffizient
22	0,0709
32	0,0821
42	0,0924

Demnach ist der Temperaturkoeffizient der Lichtzersetzung vom Kobalt-Kalium-oxalat im Sonnenlicht zwischen 22° und 32° = 1,16

<sup>1)</sup> S. P. L. SÖRENSEN, Z. anorg. Chem. 11 (1896), 1.

und zwischen  $32^\circ$  und  $42^\circ = 1,13$ ; die Reaktion verläuft im Sonnenlicht 0-molekular.

Im Gesamtlicht einer gasgefüllten 1000-Watt-Wolframlampe wurden folgende Ergebnisse erhalten; die Geschwindigkeit der Reaktion in diesem Licht ist monomolekular.

	Konzentration = 0,00645 m		
Temperatur $^\circ\text{C}$ =	22	32	42
Geschwindigkeitskoeffizient $K_1$ =	0,000363	0,000667	0,00114

Demnach ist der Temperaturkoeffizient im Licht einer Wolframlampe zwischen  $22^\circ$  und  $32^\circ = 1,85$ . Die folgenden Zahlen wurden im Dunkeln erhalten.

Temperatur $^\circ\text{C}$ =	22°	32°	42°
$K_1 \cdot 10^5$ =	1,01	3,76	13,5

Der Temperaturkoeffizient zwischen  $22^\circ$  und  $32^\circ$  im Dunkeln ist demnach 3,72 und zwischen  $32^\circ$  und  $42^\circ = 3,54$ .

VRÁNEK erhielt den Wert 4,5 im Dunkeln und 1,06 im Licht. Er beobachtete, daß die Geschwindigkeit dieser Reaktion direkt proportional ist der durch verdünnte Lösungen absorbierten Lichtenergie.

Die folgenden Ergebnisse zeigen, daß die Reaktion im Sonnenlicht ungefähr proportional der Quadratwurzel aus der einfallenden Strahlung oder der absorbierten Energiemenge verläuft:

	Konzentration = 0,00645 m		
Temp. $32^\circ$	A. Sonnenlicht	$K_0$ nach Abzug der Dunkelreaktion	
Durchmesser der Öffnung in cm	$K_0$ (nullmolekular)	$K_0$ (dunkel) = 0,000992	
2	0,0197	0,0187 (I)	
0,8	0,007	0,0067 (II)	
	B. 1000-Wattlampe	$K_1$ (dunkel) = 0,0000376	
	$K_1$ monomolekular		
2	0,000264	0,000226 (I)	
0,8	0,0000683	0,0000308 (II)	
Verhältnis der Geschwindigkeiten	Direkt proportional der Intensität	Proportional der Quadratwurzel der Intensität	
	A		
$\frac{I}{II} = \frac{0,0187}{0,0067} = 2,8$	$\frac{3,14}{0,5024} = 6,25$	$\sqrt{6,25} = 2,5$	
	B		
$\frac{I}{II} = \frac{0,000226}{0,0000308} = 7,3$	6,25	2,5	

Bei der Gesamtstrahlung einer Tausendwattlampe finden wir mehr als direkte Proportionalität zwischen Intensität und Geschwindigkeit. Wir haben die Absorption gemessen und festgestellt, daß die

Absorption der Intensität unmittelbar proportional ist. Diese Proportionalität zwischen Absorption und Intensität ist auch von BHATTACHARYA und DHAR<sup>1)</sup> bei verschiedenen photochemischen Reaktionen festgestellt worden. Die Gültigkeit dieser Angabe ergibt sich aus den folgenden Messungen mit Thermosäule und Galvanometer.

Durchmesser der Öffnung in cm	Dest. Wasser; Ablenkung in cm	$\frac{M}{123,5} \text{K}_3\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	Differenz der Ablenkungen in cm
2	21	12	9
0,8	3,5	21	1,4
Verhältnis der Lichtintensitäten		Verhältnis der Lichtabsorptionen	
$\frac{2}{0,8} = 6,25$		$\frac{9}{1,4} = 6,4$	

Demnach ist im Sonnenlicht die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Quadratwurzel aus der absorbierten Energie, während die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Gesamtstrahlung einer Tausendwattlampe dem absorbierten Licht unmittelbar proportional ist.

Das Absorptionsspektrum von Kobalt-Kalium-oxalat zeigt zwei ausgesprochene Maxima bei etwa 6050 Å und 4250 Å; die Absorption wurde mit einem Spektrophotometer vom Nutting gemessen.

Gebiet $\lambda$ (Å) . . . . .	6320	6160	6080	5970	5800
Extinktionskoeffizient ( $e$ )	1,15	1,65	1,73	1,64	1,16
$\lambda$ . . . . .	5600	5300	5000	4500	4250
$e$ . . . . .	0,8	0,17	0,16	0,63	1,1

Wir haben auch die Quantenausbeute bei dieser Zersetzung gemessen sowohl im Sonnenlicht wie im Gesamtlicht einer 1000-Watt-Wolframlampe, wobei sich ergab, daß das EINSTEIN'sche photochemische Äquivalenzgesetz bei dieser Lichtzersetzung gültig ist. Im Sonnenlicht wird praktisch eine Molekel für ein absorbiertes Lichtquant zerstört. Die Quantenausbeute wächst mit der Temperatur. Wir erhielten die folgenden Zahlen:

A. Sonnenlicht			
Temperatur . . . . .	22°	32°	42°
Quantenausbeute . . . . .	1,19	1,20	1,23
B. Gesamtstrahlung einer 1000-Wattlampe			
Temperatur . . . . .	22°	32°	42°
Quantenausbeute . . . . .	0,47	0,72	1,06

Obwohl die Reaktionsordnung im Sonnenlicht oder im Lampenlicht unabhängig von der Konzentration des Kobalt-Kalium-oxalats ist,

<sup>1)</sup> A. K. BHATTACHARYA u. N. R. DHAR, Journ. Indian Chem. Soc. 6 (1929), 523.

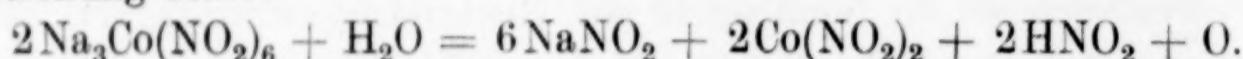
wurde doch gefunden, daß die Geschwindigkeitskoeffizienten mit der Konzentration des Photolyten sich ändern. Im Sonnenlicht fällt der nullmolekulare Geschwindigkeitskoeffizient mit der Abnahme der Konzentration von Kobalt-Kalium-oxalat. Folgende Zahlen wurden gefunden:

Konzentration $M$	Temperatur 28°	
	$K_0$ (0-molekular)	
0,0806	0,0787	
0,0576	0,0682	
0,0403	0,0597	

Auch im Licht der 1000-Wattlampe hängt die Zersetzungsgeschwindigkeit von der anfänglichen Konzentration des Photolyten ab.

#### Zersetzung von Kobalt-Natrium-nitrit im Licht

Die Zersetzung dieser Verbindung findet nach der folgenden Gleichung statt:



Die Reaktion wurde zuerst untersucht von BHATTACHARYA und DHAR<sup>1)</sup>: sie fanden, daß sie monomolekular im Dunkeln und bei Bestrahlung mit den Wellenlängen 4725, 5650 und 7304 Å ist. Wir haben nun die Zersetzung im Sonnenlicht und im Licht einer 1000-Wattlampe untersucht. Die Reaktionsordnung war halbmolekular im Sonnenlicht und monomolekular im Glühlampenlicht. Folgende Ergebnisse wurden bei Bestrahlung mit der Glühlampe gefunden:

Zeit in Minuten	Extinktionskoeffizient	Temperatur 20°. Konzentration m/100	
		$K_1$ (monomolekular)	Mittel
0	1,12	—	
68	0,85	0,00150	
141	0,66	0,00150	
239	0,57	0,00149	
			Mittel 0,00150

Aus Messungen bei anderen Temperaturen erhielten wir die folgenden Ergebnisse:

Temperatur . . . . .	20°	30°	50°
Geschwindigkeitskoeffizient $K_1$ . . . . .	0,00150	0,00415	0,0110
Temperaturkoeffizient . . . . .	2,76	2,65	

Die Reaktion im Dunkeln ist von BHATTACHARYA und DHAR<sup>2)</sup> untersucht worden. Unsere Ergebnisse im Sonnenlicht sind folgende:

Konzentration = $\frac{M}{100}$	25°	32°	42°
Temperatur . . . . .	0,173	0,206	0,309
Geschwindigkeitskoeffizient ( $K_{1/2}$ ) . . . . .	1,56		
Temperaturkoeffizient . . . . .	1,50		

<sup>1)</sup> A. K. BHATTACHARYA u. N. R. DHAR, Z. anorg. Chem. 176 (1928), 372.

<sup>2)</sup> A. K. BHATTACHARYA u. N. R. DHAR, I. c.

Man sieht, daß die Reaktion im Sonnenlicht praktisch halbmolekular ist; der Temperaturkoeffizient beträgt 1,56 zwischen 25° und 32° für 10° Temperatursteigerung.

Wir haben Absorption und Quantenausbeute im Sonnenlicht und im Glühlampenlicht bestimmt, wobei sich ergab, daß das EINSTEINSche Gesetz nicht gültig ist; es werden für jedes absorbierte Lichtquant mehrere Molekel zersetzt.

A. Gesamtstrahlung der 1000-Wattlampe

	Temperatur . . . .	20°	30°	40°
	Quantenausbeute . .	8,4	16,3	30,6

B. Sonnenlicht

	Temperatur . . . .	22°	32°	42°
	Quantenausbeute . .	49	51	52

Der Einfluß der Konzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist im Sonnenlicht und im Glühlampenlicht untersucht worden mit den folgenden Ergebnissen:

Temperatur 32° C

	Konzentration <i>M</i>	Geschwindigkeitskonstante <i>K</i> <sup>1/2</sup> (halbmolekular)
Sonnenlicht	0,015	0,212
	0,010	0,206
	0,0075	0,205
	0,0050	0,204
1000-Wattlampe		<i>K</i> <sub>1</sub> (monomolekular)
	0,01	0,00585
	0,005	0,00577

Aus den mitgeteilten Zahlen folgt, daß der Geschwindigkeitskoeffizient fast unabhängig ist von der Konzentration im Sonnenlicht und im Licht der 1000-Wattlampe.

### Besprechung

Sowohl die Zersetzung von Kobalt-Kalium-oxalat wie die von Kobalt-Natrium-nitrit verläuft im Gesamtlicht einer 1000-Wattlampe monomolekular, während die Reaktionsordnung im Sonnenlicht in dem einen Falle nullmolekular und im andern Falle halbmolekular ist. Aus unseren Absorptionsmessungen ergibt sich, daß die Absorption im Sonnenlicht viel größer ist, als im Glühlampenlicht.

A. Lichtzersetzung von Kobalt-Kalium-oxalat

Lichtquelle	Ablenkung durch einfallendes Licht in cm	Absorption in cm
Sonne . . . . .	36	20
Gesamtstrahlung einer 1000-Wattlampe	20,5	5,5

B. Lichtzersetzung von Kobalt-Natriumnitrit

Sonne . . . . .	37	12
Gesamtstrahlung einer 1000-Wattlampe	13,3	1,3

Diese Änderung der Reaktionsordnung läßt sich erklären vom Standpunkt der Lichtabsorption. Wenn die Absorption hoch ist, so wird die Ordnung gleich null und wenn sie gering ist, so nähert sich die Ordnung der Einheit.

Wenn  $I_0$  die Intensität des einfallenden Lichtes und  $I_l$  die Intensität des durchfallenden Lichtes, so wird der Betrag der Absorption gegeben durch

$$A = S (I_0 - I_l). \quad (1)$$

Hier ist  $S$  die Fläche, durch welche das Licht einfällt.

Wenn  $l$  die Schichtdicke der Lösung ist, durch die das einfallende Licht  $I_0$  hindurchgehen muß, dann ist nach dem LAMBERT'schen Gesetz das durchgelassene Licht gegeben durch  $I_l = I_0 e^{-kl}$ , wo  $k$  den Absorptionskoeffizienten bedeutet. Nach dem BEER'schen Gesetz geht diese Gleichung über in die Form

$$I_l = I_0 e^{-ilc};$$

hier ist  $c$  die Konzentration der Lösung und  $i$  die Konstante der molekularen Absorption.

Wenn  $d x$  die Abnahme der Konzentration des Photolyten in der Zeit  $dt$  ist, so wird die Menge der umgewandelten Materie im Gesamtvolumen  $V$  in der Zeiteinheit gegeben durch die Beziehung

$$V \frac{dx}{dt} = K A. \quad (1)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung erhalten wir die Gleichung

$$x/t = k \quad (2)$$

bei vollständiger Absorption und

$$\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x} = K \quad (3)$$

bei schwacher Absorption und

$$K = \frac{i l (x_2 - x_1) + \log e \frac{1 - e^{-il(a-x_1)}}{1 - e^{-il(a-x_2)}}}{t_2 - t_1},$$

wenn die Absorption weder gering noch vollständig ist.

Ohne Zweifel treten photochemische Reaktionen, deren Geschwindigkeit nur durch das Gesetz von GROTHUS und DRAPER bestimmt wird, verhältnismäßig häufig auf, es gibt daher auch Reaktionen, die von diesem Grundgesetz der Photochemie abweichen.

Nach dem Gesetz von GROTHUS und DRAPER ist die Reaktionsgeschwindigkeit eine Funktion der Absorption

$$\frac{dx}{dt} \equiv v \equiv f(A).$$

In dieser Form ist die Beziehung vollständig zutreffend, aber ihre Vereinfachung durch VAN'T HOFF (1904) ist durchaus nicht in allen Fällen richtig. Nach VAN'T HOFF gilt

$$\frac{dx}{dt} = KA,$$

oder die Geschwindigkeit der Reaktion ist der Absorption direkt proportional. Diese Beziehung ist in vielen Fällen brauchbar, aber es gibt auch eine Anzahl von Fällen, wo diese Regel nicht zu benutzen ist. Es würde richtiger gewesen sein, zu setzen

$$\frac{dx}{dt} = KA^n,$$

als allgemein anzunehmen

$$\frac{dx}{dt} = KA.$$

Überdies sagt die einfache Formel nur, daß die Reaktionsordnung nur zwischen der Einheit und Null wechseln kann, abhängig von der Absorption. Wir können diese Aussage verallgemeinern, indem wir sagen, daß bei einer Reaktionsordnung  $= n$ , d. h. wenn die Reaktionsgeschwindigkeit der  $n$ ten Potenz der Absorption proportional ist, wo  $n$  irgendeinen beliebigen Wert haben kann, die Ordnung von  $n$  bis 0 wechseln kann in Abhängigkeit vom Betrage der Absorption. Wir wollen dies nun nachweisen durch ähnliche theoretische Überlegungen wie oben. Wir beginnen mit der Verallgemeinerung

$$\frac{dx}{dt} = v = f(A)$$

oder

$$v = \frac{dx}{dt} = KA^n.$$

Wenn  $dx$  die Konzentrationsabnahme des lichtempfindlichen Stoffes in der Zeit  $dt$ , so ist der Betrag des in der Zeiteinheit umgewandelten Stoffes im Gesamtvolumen  $V$  gegeben durch die Gleichung:

$$V \cdot \frac{dx}{dt} = KA^n \quad (1)$$

es ist aber  $V = Sl$  und  $A = S(I_0 - I_t)$ .

Demnach wird die Reaktionsgeschwindigkeit oder die umgewandelte Stoffmenge (in der Zeiteinheit) ausgedrückt durch

$$Sl \frac{dx}{dt} = K \{S(I_0 - I_t)\}^n$$

oder

$$\frac{dx}{dt} = K \frac{S^{n-1}(I_0 - I_t)^n}{l}. \quad (2)$$

Nach einer Zeit  $t$  wird die Konzentration des absorbierenden Stoffes gleich  $(a - x)$ . Demnach ist

$$I_0 - I_t = I_0 \{1 - e^{-i l (a-x)}\}$$

Indem man  $I_0 - I_t$  in die Gleichung (2) einsetzt, erhält man

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K S^{n-1} \{I_0 (1 - e^{-i l (a-x)})\}^n}{l} = \frac{K S^{n-1} I_0^n (1 - e^{-i l (a-x)})^n}{l}. \quad (3)$$

Dies ist die allgemeine Gleichung an Stelle der früheren

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K I_0}{l} (1 - e^{-i l (a-x)}).$$

Von dieser allgemeinen Beziehung (3) haben wir zwei wichtige Fälle zu betrachten, den einen bei vollständiger Absorption und den anderen bei schwacher Absorption.

Bei vollständiger Absorption ist  $I_t = 0$  und demnach nimmt die Gleichung (2) die Form an

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K S^{n-1} I_0^n}{l}.$$

Solange die Lichtquelle und die Reaktionsgefäße unverändert bleiben, sind auch  $S$ ,  $I_0$  und  $l$  konstant. Demnach haben wir

$$\frac{dx}{dt} = K_1 \quad (4)$$

oder die Reaktionsordnung ist 0, wenn die Absorption vollständig ist.

Bei schwacher Absorption dagegen erhalten wir aus der Gleichung (3)

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K S^{n-1} I_0^n}{l} \{1 - e^{-i l (a-x)}\}^n.$$

Nun ist aber  $i l (a - x)$  sehr klein und daher kann  $e^{-i l (a-x)}$  entwickelt werden zu

$$e^{-x} = 1 - x + \frac{x^2}{1 \cdot 2} - \frac{x^3}{1 \cdot 2 \cdot 3} + \dots$$

Demnach gilt

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K S^{n-1} I_0^n}{l} \left\{ 1 - \left( 1 - i l (a - x) + \frac{i l (a - x)^2}{1,2} \right) \right\}^n.$$

Vernachlässigt man die Quadrate usw. des kleinen Gliedes  $i l (a - x)$ , so erhält man

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= \frac{K S^{n-1} I_0^n}{l} [1 - \underbrace{\{1 - i l (a - x)\}}_{\sim}]^n = \frac{K S^{n-1} I_0^n (a - x)^n}{l} \\ &= K_1 (a - x)^n. \end{aligned} \quad \left. \right\} (5)$$

Demnach ist die Reaktionsordnung =  $n$ . Wenn  $n = 1$ , so ist die Reaktionsordnung = 1.

Es kann demnach die Ordnung der Reaktion von  $n$  bis 0 durch alle zwischenliegenden Werte wechseln, abhängig von der absorbierten Lichtmenge. Die Änderung der Ordnung von 1 bis 0 ist ein besonderer Fall, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit der Absorption direkt proportional ist. Es gilt demnach: je größer die Lichtabsorption, um so kleiner ist die Reaktionsordnung.

#### Zusammenfassung

1. Kobalt-Kalium-oxalat nach dem Verfahren von SØRENSEN hergestellt, hat die Zusammensetzung  $K_3Co(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$  und nicht  $K_3Co(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$ .

2. Der Temperaturkoeffizient für die Zersetzung von Kobalt-Kalium-oxalat ist 1,13 im Sonnenlicht, 1,85 im Glühlampenlicht und 3,7 im Dunkeln. Für die Lichtzersetzung von Kobalt-Natrium-nitrat sind die Temperaturkoeffizienten : 1,56 im Sonnenlicht und 2,7 im Glühlampenlicht.

3. Die Beziehung zwischen der Geschwindigkeit und der Lichtintensität oder der absorbierten Energiemenge bei der Zersetzung von Kobalt-Kalium-oxalat entspricht der Quadratwurzelbeziehung im Sonnenlicht und direkter Proportionalität für die Gesamtstrahlung der Glühlampe.

4. Die Geschwindigkeitskoeffizienten für die Zersetzung von Kobalt-Kalium-oxalat fallen im Sonnenlicht mit der Konzentration des Photolyten, während sie beim Kobalt-Natrium-nitrit von der Konzentration unabhängig sind.

5. Die Quantenausbeute entspricht der Einheit im Sonnenlicht und ist geringer für die Gesamtstrahlung der Glühlampe; sie wächst beim Kobalt-Kalium-oxalat mit der Temperatur. Bei der Zersetzung von Kobalt-Natrium-nitrit treten Abweichungen von EINSTEIN's photochemischem Äquivalenzgesetz auf, indem ein Lichtquant mehr als eine Molekel zersetzt.

6. Die beiden untersuchten photochemischen Reaktionen werden durch Strahlungen geringer Wellenlänge sehr beschleunigt.

7. Die Reaktionsordnung bei der Gesamtstrahlung der Glühlampe entspricht der Einheit für beide Reaktionen; im Sonnenlicht verläuft die Lichtzersetzung von Kobalt-Natrium-nitrit halbmolekular, während Kobalt-Kalium-oxalat sich nullmolekular zersetzt.

8. Die Erklärung dieser Änderung der Reaktionsordnung im Glühlampenlicht und im Sonnenlicht wird aus der Lichtabsorption abgeleitet und die folgende allgemeine Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit ist gefunden worden:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{KS^{n-1} I_0^n}{l} (1 - e^{-il(a-x)})^n.$$

Die Reaktionsordnung kann von  $n$  bis 0 wechseln, abhängig von dem Betrag der Lichtabsorption. Es wurde gezeigt, daß die bekannten Fälle der Änderung der Reaktionsordnung von 1 bis 0 als besondere Fälle der angegebenen allgemeinen Beziehung gedeutet werden können.

**Allahabad (Indien), University of Allahabad, Chemistry Laboratory.**

Bei der Redaktion eingegangen am 16. November 1930.

## Chemische Ursachen der Radiumbestrahlungsfärbungen bei Silikat- und Quarzgläsern

Von JOSEF HOFFMANN

### I. Radium- und U.V.-Bestrahlung

Der Verfasser teilte in früheren Abhandlungen mit, daß die durch  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlung hervorgerufene Bestrahlungsfärbungen auf bestimmte chemische Ursachen zurückführbar sind und den Strahlen lediglich auslösende Wirkung zukommt. Es wurde von ihm ferner nachgewiesen, daß harte Anteile der Ultraviolettrahlen in entsprechenden Zeitläufen analoge Wirkung, wie Radiumstrahlung, erzielen und das Anfärben von Gläsern durch Sonnenbestrahlung auf Jahrzehnte- bis Jahrhundertelange Einwirkung der das Glas durchdringenden Ultraviolettwellen beruht.<sup>1)</sup> Für die Färbung der sonnenbestrahlten Gläser, wie sie bei alten Gebäuden zu beobachten sind, ist fallweise nicht nur ihre chemische Zusammensetzung von Bedeutung, sondern die Art der Behandlung, die sie zwecks Entfärbung erfuhren.<sup>2)</sup> Alte, mit Manganoxyden gedeckte Fenstergläser entbehren nicht eines malerischen Reizes, so daß deren Färbung auch von vornherein nachzuahmen versucht wurden. Namentlich auf der „Freyung in Wien“ sehen wir natürlich und durch Sonnenbestrahlung verfärbte Fenstergläser; erstere wurden eine Zeitlang fabrikmäßig hergestellt und das erstmal 1873 (Wiener Weltausstellung) auf den Markt gebracht. Das geschulte Auge unterscheidet sehr wohl beiderlei Färbungen; bezüglich der malerischen Wirkung wird namentlich wegen ihrer Zartheit und verschiedenen Nuancen der Sonnenverfärbung der Vorzug einzuräumen sein.

Trotz der Verschiedenartigkeit der Bestrahlungsquelle sind stets die gleichen Ursachen bei Bestrahlungsergebnissen wirksam: Umladungs- und Entladungsvorgänge auf Grund frei gewordener Elektronen.

<sup>1)</sup> Aus den Sitzungsberichten d. Akad. d. Wiss. in Wien (IIa, 1931).

<sup>2)</sup> J. HOFFMANN, Sonnenbestrahlte Gläser. Sprechsaal 1931, Februar in Druck gegeben.

## 2. Bestrahlungsfärbungen durch Radium

### 1. Gelb- bis Braunfärbungen

In einer früheren Abhandlung<sup>1)</sup> über Verfärbung von Gläsern und einigen Mineralien durch  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlen wies der Verfasser darauf hin, daß natriumhaltige Gläser gelbbraun, Kaliumgläser analog, doch günstiger verfärbt werden. Bei manchen Alkalibleigläsern (Schott, Jena) tritt ein rötlicher Ton der Grundfarbe hinzu. Als färbende Ursachen wurden deshalb entladene Metallionen des Natrium- und Kaliums gefolgert, weil die Bestrahlungsfärbungen an Alkaliboratgläsern der Zusammensetzung  $R_2B_{10}O_{16}$  bis  $R_2B_8O_{13}$ <sup>2)</sup> und bei krist. NaCl (St. MEYER, K. PRZIBRAM) gleichfalls gelb bis braun erhalten wurden, außerdem sich Wollatonit  $CaSiO_3$  strahlungswiderstandsfähig verhielt. Als Färbeursache mußten deshalb die durch die Strahleneinwirkung losgelösten Alkaliatome in kolloider Form gefolgert werden, weil die Bestrahlungsfärbung schon vor bzw. bei  $120^\circ$  zerstörbar ist. Da andererseits ein Zinkbaryttonerdeborosilikat (Schott, SK<sub>6</sub>, 2994) graugelb anfärbte, reines Zinksilikat bei Bestrahlung unverändert blieb, waren auch neutrale Bariumatome für die Gelbfärbung nicht ausschließbar.

### 2. Violettfärbung

Das Glas 35 der Wiener Glasfabrik Inwald, ein Natronkalkglas, dessen Eisenionenfärbung durch Mangan gedeckt war, wurde braungrau. Beim Erhitzen auf  $200^\circ$  verschwand die rauchige Färbung sofort und wurde von einer amethystähnlichen abgelöst, die noch bei  $400^\circ$  stabil war und bei  $440^\circ$  verschwand. Als Färbeursache wurden damals violette Manganionen vermutet.

### 3. Graufärbungen

zu deuten, bot die größte Schwierigkeit. Sie traten bei Gläsern auf, die durch einen abnormalen Kieselsäuregehalt auffielen und der Zusammensetzung der Pyrexgläser (hoher  $SiO_2$ -Gehalt,  $Al_2O_3$ -,  $B_2O_3$ - und  $Na_2O$ -haltig) nahestanden. Sie konnten auch bei Fritt- und völlig erschmolzenen  $SiO_2$ -Gläsern, im ersten Falle stets, im letzteren Falle mitunter beobachtet werden. Sie trat ferner ein, sobald die starre

<sup>1)</sup> J. HOFFMANN, Sitzungsber. d. Akademie d. Wiss., Wien, Mathem.-naturwiss. Abt. IIa, 139, H. 5 u. 6 (1930), Kommissionsverleger d. A. d. W. Höder-Pichler-Tempsky A.-G., Wien, Leipzig.

<sup>2)</sup> J. HOFFMANN, Wiener Sitzungsber. Ak. Wiss. IIa, 139, H. 1 (1930).

Glasphase absichtlich durch Entglasung gestört wurde. Man konnte sie jedoch auch dann sonderbarerweise bei Gläsern erhalten, wenn eine auffällige Kieselsäurearmut des Glases feststellbar war. Sie war ferner zu beobachten, wenn die Säurekomponenten nicht bloß durch  $\text{SiO}_2$ , sondern durch  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  und  $\text{SO}_3$  im Glase vertreten waren. Aber auch eine abnorme Vielfachheit der basischen Glasbestandteile ließ analoge Bestrahlungswirkungen erzielen.

Diese scheinbar vielseitigen Ursachen engen sich jedoch auf folgende Gesichtspunkte ein.

1.  $\text{SiO}_2$ -Molekel erzielen, wie Kristallquarze (auch analytisch als Fe-frei anzusprechende) und Quarzgläser im völlig erschmolzenen Zustand bezeugen, selbst graue bis rauchige Bestrahlungsfärbungen (Rauchquarz).

2. Störungen der amorphen Glasphase (entglaste Silikatgläser, gefrittetes Quarzgut) werden bei Bestrahlung durch graue bis schwärzliche Bestrahlungseffekte angezeigt.

3. Chemisch stark abweichende Komponenten lassen sich häufig nur unter besonderen Umständen ohne die Homogenität der Glasphase zu gefährden, im Glas unterbringen. Letzteres ist an bestimmte Temperaturgrenzen gebunden. Während des Abkühlungsprozesses sind Phasenscheidungen nicht ausschließbar; sie können allerdings so geringfügig sein, daß sie uns entgehen, jedoch durch den Strahleneinfluß zutage treten. Auf letztere Tatsache wird noch zurückgegriffen werden.

4. Auch bei Mineralien, welche chemisch stark verschiedene Stoffe einschließen, vor allem solche mit labilen Wasserkomponenten (Opale, Zeolithen) wurden Trübungen sowie auch rauchquarzhähnliche Verfärbungen beobachtet.

5. Es ist naheliegend, in Gläsern mit abnormaler Zusammensetzung an eine durch den Strahleneinfluß ausgelöste Störung zu denken, welche die ursprüngliche Weißfärbung des Objektes gegen Grau bis Schwärzlich ändert.

Die bisherigen Ergebnisse wurden zu erweitern gesucht; frühere, die noch nicht sichergestellt werden konnten, reiften inzwischen zu klareren Vorstellungen.

### **3. Untersuchung bestrahlter, violettfärbiger Silikatgläser**

Sowohl die eigenen Untersuchungsergebnisse sowie die drei von ST. MEYER und K. PRZIBRAM<sup>1)</sup> berichteten, schlossen die Möglichkeit

<sup>1)</sup> K. PRZIBRAM, Wiener Sitzungsber. IIa, 131 (1922), 430.

nicht aus, daß unmittelbare Beziehungen zwischen den amethystähnlichen Bestrahlungsfärbungen der Silikatgläser und der natürlichen Amethystfärbung bestehen, da auch letztere bei mäßigem Erhitzen zerstörbar und durch  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlung wieder erneuerbar gefunden wurde.

### 1. Das färbende Prinzip des Amethystes

Die umfangreiche Literatur über die vermeintliche chemische Ursache der Amethystfärbung nur kurz zu skizzieren, ist innerhalb vorliegenden Rahmens unmöglich. Es wird daher auf die kürzlich erschienene Abhandlung des Verfassers in der Z. anorg. u. allg. Chem. **196** (1931), 225 über Amethyst- und Rauchquarzfärbung verwiesen.

### 2. Kurze theoretische Erwägung bez. der Färbungsmöglichkeit durch Mn und Fe.

Mn(II)-Ionen färben weiß, blaßrot bis rosa.<sup>1)</sup> Durch Mn(III)-Ionen werden fallweise braune, grüne, rote und violette Färbungen ausgelöst.<sup>2)</sup> Mn(IV)-Ionen bedingen, je nach Umständen, gelbe, rote, braune, braunrote bis schwarze Färbung.<sup>3)</sup> MnO<sub>4</sub>(II)-Ionen färben grün, MnO<sub>4</sub>(I)-Ionen die Säure rot, die Alkalosalze tiefviolet. Die Dämpfe des Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> sind violett.

Lösten Manganionen die Bestrahlungsfärbung bei Gläsern und im Amethyst aus, so bleiben mit Rücksicht auf die Farbwirkung ausgeschlossen: Mn(II)-, Mn(IV)-, MnO<sub>4</sub>(II)-Ionen, wegen ihrer Unbeständigkeit auch Mn(VII)- und MnO<sub>4</sub>(I)-Ionen. Vom chemischen Standpunkt kommen somit lediglich Mn(III)-Ionen in Betracht.

Für die Diskussion der Eisenionenfärbungen möge augenblicklich nur die POGGENDORF'sche Meinung bezüglich der Amethystfärbung auf ihre Wahrscheinlichkeit geprüft sein. FeO<sub>3</sub>, wie dessen Hydrat H<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>, die Eisensäure, konnten bisher nicht isoliert werden. Das K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> bildet tatsächlich schwarzviolette Kristalle, deren Färbung

<sup>1)</sup> Vgl. weißes Mn(OH)<sub>2</sub>, MnSO<sub>4</sub> = weiß, MnCO<sub>3</sub> = rosenrot; Hydrate des Sulfates, Chlorides, Ammoniumsulfates, Sulfides, Neigung zur Blaßrotfärbung.

<sup>2)</sup> Gelbbraunes Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, grünes Mn<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, das durch H<sub>2</sub>O violet, schließlich braun wird. Vgl. Manganalauffärbungen, Cs- und Rb-Alaune rot. MnPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O dagegen grüngrau, in Säuren violet lösliches MnHP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> = lila. [Mn(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]Na<sub>3</sub> dient als empfindliche Violett-Färbung zum Nachweis des Mn.

<sup>3)</sup> Vgl. beispielsweise: braunes MnO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, tiefbraune Mn(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Lösung, wasserfrei-schwarz; rötlichbraunes MnCl<sub>4</sub>, alkal. Lösung = rot. MnF<sub>2</sub>·2KF = gelbe Kristalle.

jener der Tiefblauamethyste auffällig gleicht. Es dissoziiert jedoch mit kirschroter Färbung und dürfte schon deshalb nicht in Betracht kommen. Der wichtigste Grund, welcher gegen die Richtigkeit dieser Theorie spricht, ist aber jener, daß Salze  $R_2FeO_4$  nur in alkalischer Lösung existenzfähig sind und schon durch  $(OH)$ -Ionen unter  $Fe(OH)_3$ -Bildung zersetzt werden. Eine Amethystbildung aus alkalischer Lösung ist jedoch von vornherein unmöglich. Auf andere Eisenionenfärbungen wird noch zurückgegriffen werden.

### 3. Bestrahlungsergebnisse bei Gläsern, die teils mangano-los, teils manganhaltig sind

Durch das freundliche Entgegenkommen der Dion der Mühlig-Union, Glas-I. A.-G., Werk Aussig a. d. Elbe, erhielt der Verfasser eine Reihe Glasproben, die der Radiumbestrahlung unterworfen wurden. Hierzu, wie für die später angeführten Bestrahlungsversuche, wurde Standard V des Radiumforschungsinstitutes, Wien, verwendet. Die Proben waren unverhüllt in die unmittelbare Nähe des Präparates gelegt worden.<sup>1)</sup>

Die Ergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2, S. 34—39, zusammengefaßt. Ihnen ist folgendes hinzuzufügen:

Interessanterweise sprechen alkalifreie Gläser (vgl. Tab. 1, Zahl 17—19) bei der Bestrahlung nicht an; dieselbe Beobachtung wurde auch bei anderen, nicht von der Mühlig-Union stammenden Gläsern<sup>2)</sup> gemacht. Die Ergebnisse der Gläser 1—16 sind, entsprechend bereits früherer Berichte des Verfassers von entladenen Alkalianteilen herrührend zu folgern, somit von neutralen Natrium-Atomen. Wenn in den vorliegenden Fällen die braune Färbung derselben nicht immer klar ersichtlich wird, so ist dies auf die störende Eisenionenfärbung zurückzuführen, die auch dann zu beobachten ist, wenn die kolloide Natriumfärbung durch mäßiges Erhitzen wiederum zerstört wird. Die immer grau nuancierte oder deutlich graue Färbung aller jener Gläser, welche vor der Bestrahlung absichtlich leicht oder weitgehend entglast wurden, sind auf die Konstitutionsänderung der starren Glasphase zurückführbar. Sie

<sup>1)</sup> Standard V = 610 mg Ra als  $RaCl_2$ ; Abstand mindestens 1 cm vom Ra-Präparat.

<sup>2)</sup> Vom Verfasser im Technologischen Gewerbemuseum, Wien, gemeinsam mit Prof. Ing. KARL MANDL hergestellt.

Tabelle 1.

Laufende Zahl	Fabrikszeichen	Gemengesatz in %					Mn-Stichprobe	Eigentümlichkeit d. Glases	Fluoreszenzen durch U.V.	
		SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O				unfiltriert	mit Blaufilter
1	I	69	16	—	15	neg.	schwach bläulich	farblos	gelb-grünlich	
2	II	71	14	—	15	neg.	blaugrün	gelbgrün	graubräunl. → gelbgrün	
3	III	73	12	—	15	—	schwach blaugrün	gelb-grünlich	graubräunl. → gelbgrün	
4	IV	75	10	—	15	—	schwach blaugrün	schwach blaugrünlich	schwach grünlichgelb → gelb-grünlich	
4 ent-glast	IV	75	10	—	15	—				
5	V	77	8	—	15	neg.	schwach blaustich.	farblos	unangegsprochen	
5 ent-glast	V	77	8	—	15	—				
6	Ia	69	15	1	15	neg.	blaugrün bis bläulichstichig	farblos	schwach gelblich	
7	Ib	69	14	2	15	—	schwach bläulich	farblos	gelb-grünlich	
8	Ic	69	13	3	15	—	schwach bläulich	farblos	gelb-grünlich	
9	Id	69	11	5	15	—	schwach bläulich	farblos	gelb-grünlich	
10	IIIa	73	11	1	15	—	sehr blau-grünstich.	gelblich	braun-gelbgrün.	
11	IIIb	73	10	2	15	—	blaugrünlich	gelbstichig	gelblich	
12	IIIc	73	9	3	15	—	blaustichig	gelbstichig	gelblich	
13	IIId	73	7	5	15	—	blau-grünlich	farblos	graubräunlich → gelblich	
14	Va	77	7	1	15	—	schwach blaustich.	gelblich	gelblich	
14 ent-glast	Va	77	7	1	15	—				
15	Vb	77	6	2	15	—	schw. blau-grünstich.	gelblich	grünlich-gelb	
15 ent-glast	Vb	77	6	2	15	—				

<sup>1)</sup> Die angegebenen Temperaturen können noch tiefer gehalten werden.

## Manganlose Gläser

Entglasbarkeit	Färbung durch $\beta$ - und $\gamma$ -Strahlung		Fluoreszenzen der bestrahlten Probe durch U.V.		Verhalten der Probe beim Erhitzen	
	im auf- fallenden Licht	im durch- fallenden Licht	unfiltriert	gefiltert (blau)	Temperatur <sup>1)</sup> und Minuten	Ergebnis
—	braun	gelbbraun	gelb- grünlich	grau- grünlich	140° 35 Min.	schwach bläulich
—	braun- grün	graubraun ► gelbgrün	gelb- grünlich	schwärz- lich	140° 50 Min.	blaugrün
—	gelb- grünlich	gelb- grünlich	gelb- grünlich	braungrau ► graugelb- grünlich	140° 35 Min.	schwach blau- grün
leicht	graubraun- grünlich	gelb- grünlich	gelb- grünlich	schwärz- lich	160° 50 Min.	schwach blau- grün
—	grau	grau	gelbgrün.	bräunlich	180° 60 Min.	weiß, entglast
leicht	gelb	lichtgelb	gelbgrün.	graugrün	160° 35 Min.	schwach blau- stichig
—	grau	gelblich- grau	gelbbraun	dunkel- braun	160° 60 Min.	weiß entglast
—	graugelb- grünlich	gelb- braun- grünlich	gelbgrün	dunkel- graugrün	140° 50 Min.	blaugrünlich
—	graugelb- grünlich	braun- grünlich	braun- gelbgrün.	braungrau grünlich	140° 35 Min.	schwach bläulich
—	graugelb- grünlich	braun- grünlich	braun- gelbgrün.	braungrau grünlich	140° 35 Min.	schwach bläulich
—	graugelb- grünlich	braun- grün	gelbgrün	braungrau	140° 35 Min.	schwach bläulich
—	gelbbraun	grünlich- gelbbraun	gelbgrün	dunkel- graugrün	160° 60 Min.	blaugrünstichig
—	gelbbraun ► grün- lich	gelb- braun- grünlich	gelbgrün	braungrau ► grün- schwarz	160° 60 Min.	blaugrünlich
—	gelb- grünlich	gelb- grünlich	gelblich	dunkel- gelblich	150° 40 Min.	blaustichig
—	dunkel- braun	gelb- braun- grünlich	gelbgrün	dunkel- grau	160° 60 Min.	blaugrünlich
leicht	graugelb- braun	braun- grünlich	gelbgrün	dunkel- graugrün	160° 50 Min.	schwach blau- stichig
—	braungrau	gelb- braungrau	gelbgrün	bräunlich	160° 50 Min.	weiß entglast
leicht	grünkelb- braun	braun- grünlich	gelbgrün	dunkel- graugrün	150° 40 Min.	blaustichig
—	grau ► bräunlich grau	graugelb ► braun- grau	gelbgrün	braungrau	150° 40 Min.	weiß entglast

doch ist in diesen Fällen eine viel längere Erhitzungsdauer einzuhalten.

Tabelle 1.

Laufende Zahl	Fabrikszeichen	Gemengesatz in %						Eigen-färbung d. Glases	Fluoreszenzen durch U.V.	
		SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	Mn-Stich-probe	unfiltriert		mit Blau-filter	
16	V e	77	5	3	15	—	blau-grünlich	gelb-grünlich	grau-bräunlich	
16 ent-glast	V e	77	5	3	15	—				
17	I	26	CuF <sub>2</sub> 20	Kaolin 50	Schmelzt. 1510°	braungelb	gelbgrün	dunkel-braun		
18	II	63	CaCO <sub>3</sub> 66	Tonerde-hydrat 33	1450°	gelbgrün-lich	grünlich-gelb	bräunlich-grau		
19	III	39	CaCO <sub>3</sub> 66	Kaolin 51	1450°	blaugrün → grün-blau	gelbgrün	schmutz.-grün		

reihen sich in die bereits berichteten Ursachen grauer Bestrahlungsfärbungen ein. Wird der durch die Bestrahlung hervorgerufene Effekt durch Erhitzen zerstört, so erscheint die ursprüngliche Entglasungsscheinung unverändert. Der Graueffekt ist hier wohl durch Na-Atome mitbedingt. Graufärbungen können aber, wie noch zu erörtern ist, auch durch Ionenfärbungen ausgelöst werden.

Auch in der Tabelle 2, Glas 6, ist eine graue Verstrahlungsfärbung zu ersehen. Sie läßt sich bereits bei 120° lichten und verschwindet bei dieser Temperatur nach länger andauerndem Zuwarten. Erhöht man die Temperatur auf 200°, so wird sie innerhalb weniger Minuten, bei 280° nahezu augenblicklich zerstört. An ihre Stelle tritt eine bis 440°, mitunter bis 450° stabile Violettfärbung. Die Schnelligkeit, mit der die deckende Graufärbung zerstört wird, hängt somit von der angewendeten Temperatur ab. Aber auch durch Druckwirkungen konnte die Färbung beeinflußt werden (vgl. Tabelle 3, S. 40).

Die angeführten Daten, welche aus einer umfassenden Versuchsreihe, die der Verfasser im Baumaterialprüfungsamt des Technologischen Gewerbemuseums, Wien, durch Entgegenkommen des Vorstandes Prof. Dr. Ing ROMANOVICZ ausführen konnte, ausgewählt sind, zeigen bereits, daß bei einer Glassorte die verschiedensten Ergebnisse erzielt wurden<sup>1)</sup>:

<sup>1)</sup> Es wird darauf verwiesen, daß andere Glassorten (beispielsweise mit gelben bzw. braunen Bestrahlungsfarben) undeutliche oder negative Resultate ergaben!

(Fortsetzung)

Entglasbarkeit	Färbung durch $\beta$ - und $\gamma$ -Strahlung		Fluoreszenzen der bestrahlten Probe durch U.V.		Verhalten der Probe beim Erhitzen		Ergebnis
	im auf- fallenden Licht	im durch- fallenden Licht	unfiltriert	gefiltert (blau)	Temperatur und Minuten		
leicht	gelb- bis braun- grünlich	gelb- grünlich	blaugrün	braun- grünlich	150° 40 Min.	blaugrünlich	
—	braungrau	gelblich- grau	gelbgrün	braun- grau	150° 40 Min.	weiß entglast	
—	unangesprochen						
—	unangesprochen						Anmerkung: Die Gläser 17—19 sind alkalifrei
—	unangesprochen						

1. Ein Zerschlagen einer, durch 14tägige durchdringende Strahlung tief rauchquarzhähnlich verfärbten Probe lässt keine Farbenveränderung der Teilstücke gegenüber der ungeteilten Probe erkennen.

2. Rasch ansteigende Druckbeanspruchung bis zum Zerspringen ist mit der Schwächung der Bestrahlungsfärbung verbunden. Da auch bei Anschleifen der Probe (Glasplatte, Wasser) der Grauton zurücktritt und der violette erscheint, sind bei rasch gesteigerten Drücken Temperaturerhöhungen nicht von der Hand zu weisen.

3. Langsam ansteigende Dauerdrücke erzielen hingegen grauviolette oder reinviolette bzw. entfärzte Bruchstücke. Bei dieser Versuchsanordnung sind Wärmeentwicklung auszuschließen.

Es war nicht möglich, zielsicher ein einheitliches Ergebnis zu erreichen. Bedauerlicherweise und naturgemäß sprangen die Gläser stets ohne Vorboten und keineswegs nur bei Eintritt bestimmter Beanspruchung. Da bei Gläsern jede Möglichkeit fehlt, sie ähnlich, wie dies bei Salzen (K. PRZIBRAM) der Fall ist, auch ohne Rücküberführung in den flüssigen Zustand zu einem Ganzen wieder zu vereinigen, erscheint auch die Erreichung einheitlicher Farbenveränderung vereitelt. Jedenfalls spielen bei der Art des Ergebnisses verschiedene Umstände, nicht zuletzt Glasspannungen, mit. Ohne Bruch wurde nie ein Farbenumschlag erreicht.

Tabelle 2. Gedeckte und

Laufr.ende Zahl Fabrikzeichen	Zusammensetzung in %									Mang. Reakt.	Färbungen durch $\beta$ - u. $\gamma$ -Strahlen (8 Tage)	
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		im auf- fallenden Licht	im durch- fallenden Licht
1 3 IV 72,5					9,4	2,1	15,9			+	tiefblau	rötlich- stichig*)
2 4 IV 71,7					9,4	2,1	15,7		1,0	+	blau	lichtblau
3 7 IV 70,7					9,4	2,1	15,6		2,0	+	blau	blau
4 8 IV 69,8					9,4	2,1	15,6		3,1	+	blau	blau
5 III b 73				0,2	10	2	15				tief röt- lichviolett	blau bis rötlich- violett
6 Flaschengl. halbweiß	67,52	2,84	0,12	0,2	13,8	0,79	13,87	0,7			grau	grau**)
7 17 IV 70						10	2	15		—	braungrün	licht- braungrün bis gelblich- grün
8 Flaschenglas g N	62,04	5,52	1,84	2,28	12,35	0,46	14,77	0,6		+	unange- sprochen	unange- sprochen
9 Flaschenglas g H	62,38	6,20	2,08	1,24	13,88	0,67	12,80	0,70		+	unange- sprochen	unange- sprochen
10 Flaschenglas braun	57,36	11,78	1,44	3,52	12,38	0,47	12,27	0,80		+	ver- schieden dunkel- braun	grau- schwarz bis tief- schwarz

## eigenfärige Glassorten

Fluoreszenzen der bestrahlten Probe durch U.V.		Anmerkungen
unfiltriert	gefiltert (blau)	
violett bis bläulich	uranglasähnlich	
zartviolett	uranglasähnlich	Diese vier Gläser wurden mit $\text{Na}_2\text{SO}_4$ geläutert und die Eisenionfärbung durch $\text{MnO}_2$ gedeckt. * Bei Verwendung des Blaufilters auch im unbestrahlten Zustand uranglasartige Fluoreszenzen.
viol. bis bläulich	uranglasähnlich	
viol. bis bläulich	uranglasähnlich	
dunkel-violett Dagegen im unbestrahlten Zustand: farblose und rötliche Stellen	schmutzig gelbgrün farblose Stellen gelbgrün, rote gelbrötlich bis rötlichgelb	Das Glas ist im unbestrahlten Zustand teils farblos, teils rot. Das Pigment wolzig, verschieden tief. Die Glasprobe wurde auf Er-suchen des Verf. einer Stelle des Schmelzgefäßes entnommen, an der der Glasfluß Wirbelbildung erkennen ließ.
		** Bei mäßigem Erhitzen violett, bei 440° entfärbt
gelbgrün	braunlich bis schwärzlichgrün	Das Glas ist im unbestrahlten Zustand blaustichig. Infolge mikroch. Prüfung sicher mangelfrei. Die Färbung kann nur von Eisenionen herrühren. Die Fluoreszenzen stimmen mit dem mikroch. Analysenresultat überein! Diese Probe wurde absichtlich zum Vergleichszweck hier eingereiht. Verfolge auch bei anderen Gläsern Phasenschei-dungen, erkannt durch verschiedene Fluoreszenzen
gelb bis grünlichbraun	graugrünlich, grünlichschwarz, schwarz	Gelbgrünes Flaschenglas
gelb- und grünlichbraun	grünlichschwarz und schwarz	gegenüber 8 nuanciert.
verschieden gelbgrün nuaniertes Braun	nahezu schwarz bis schwarz	hell- und dunkelbraunes Flaschenglas

Tabelle 3  
Druckbeanspruchung bei bestrahltem Halbweißglas 6, Tabelle 1

Ungefährs Ausmaß des Glaskörpers in cm	Art d. Beanspruchung	Zeitdauer	Ergebnis
4, 2, 0,3	Einmaliger Schlag mit dem Hammer		Vier Teilstücke; Farbtiefenveränderung, trotz verschied. Größe nicht zu beobachten
5, 2, 0,3	Hydrodruckmaschine: Steigerung d. Druckes von 0 bis 90 kg/cm <sup>2</sup>	10 Min.	Zehn Teilstücke grauviolett; Grauton gegen vorher gelichtet
4, 2, 0,3 Reststück	Hebeldruckbeanspruch.: Langsam ansteigende Belastung von 0 kg beginnend bis 98 kg/cm <sup>2</sup> . Konstantbelastung von 98 kg/cm <sup>2</sup> . Langsam ansteigende Druckvergrößerung bis 147,5 kg/cm <sup>2</sup>	{ 3 <sup>h</sup> 9 <sup>h</sup> 46 <sup>h</sup>	Grauton etwas gelichtet, ein unregelmäß. Splitter.  Drei verschieden große Teilstücke, jeglicher Graustich verschwunden; Bruchstücke verschieden tief violett
Ein noch rauchig gefärbtes Bruchstück 2, 2, 0,3, das bereits 32 <sup>h</sup> einem langsam ansteigend. Druck von 198 kg/cm <sup>2</sup> ausgesetzt war	Dem gleichen ansteigenden Druck ausgesetzt Bei neuerlicher Beanspruchung schon innerh.	{ 32 <sup>h</sup> 5 Min.	Bruchstück ungefähr 0,2, 0,3, 0,3, violettgrau  Viele kleine, fast farblose Splitter

#### 4. Ursachen der violetten Bestrahlungsfärbungen bei Silikatgläsern

Die bereits früher vom Verfasser besprochenen sowie die in der vorliegenden Abhandlung angeführten insgesamt 16 Weißgläser mit positiver Manganreaktion lassen den Schluß zu, daß die Bestrahlungsfärbung mit dem Mangangehalt der Gläser zusammenhängt. Da Manganoxyde bei bestimmten Glassorten noch immer als billiges und zweckmäßiges Deckmittel verwendet werden, so ist diese Annahme begründeter als jene, welche die Färbung Natrium als festen Lösungsanteil zuschreibt.<sup>1)</sup> Daß entladene Na-Atome braune oder

<sup>1)</sup> ELSTER, GEITEL, CORNU u. STEDENTOPF, vgl. diesbezügl. ST. MEYER u. E. SCHWEIDLER, Radioaktivität, 1927, 249f.

gelbe Färbung auslösen, wurde bereits eingangs berichtet. Auszuschließen waren jedoch noch keinesfalls farbige Eisenionen. Während des Aufschlusses der untersuchten Gläser fiel auf, daß das übliche Aufschließgemenge 6:10 KNaCO<sub>3</sub> tiefblau oder grünblau erstarrende Schmelzen ergibt; erstere Färbung erscheint mitunter auch dann, wenn kein Mn zugegen ist. Es war deshalb unerlässlich, eine größere Reihe eisenhaltiger, mit Mangan und TiO<sub>2</sub> ungedeckter Gläser der Bestrahlung zu unterwerfen. Die Tabelle 1 und das Glas 7, Tabelle 2, welche aus einer umfangreichen Versuchsreihe angeführt sind, geben dahin Auskunft, daß Fe-Ionen niemals Blaufärbung bei bestrahlten Silikatgläsern bedingen können. Gegen die Annahme, Mangan spiele zur Erzielung der blauen bis violetten Verfärbung die maßgebende Rolle, müssen aber vorerst die Bestrahlungsergebnisse der Gläser 8, 9 und 10 ins Treffen geführt werden. Die Gläser sind manganhaltig, ihre Färbung keinesfalls derartig tief, daß die auffällige Blau- bzw. Violettfärbung unbemerkt bliebe. Um volle Klarheit hierüber zu erreichen, waren diese drei Gläser volle 11 Wochen der Strahlung ausgesetzt worden; außerdem wurde durch vorsichtige Wärmebehandlung untersucht, ob keine verdeckt gewesene Violettfärbung sichtbar wird. Nur die Braungläser, also die an und für sich tiefst gefärbten, dunkelten unter dem Strahleneinfluß; durch Erwärmen wurde die ursprüngliche Eigenfärbung des Glases erzielt, ein zeitweiser Farbenumschlag gegen Violett blieb aus. Die Analysenergebnisse geben keinen Aufschluß bezüglich der Ionennatur, welche die Eigenfärbung der Gläser verursachen. Wichtiger einzuschätzen sind die erhaltenen Färbungen selbst. Zieht man die binären Borsäure- und Phosphorsäuregläser zu Rate, so liegen folgende Fälle vor:

Oxydation	Reduktion:
Boraxperle Fe-Spur: gelb, abgekühlt farblos wägbare Mengen: rot, abkühlend dunkel- bis hellgelb	grün
Phosphorsalzperle Fe-Spur: gelbrot, abkühlend gelb, grün, farblos wägbare Mengen: dunkelrot, abkühlend braunrot, schmutziggrün, gelb	rot, abkühlend, gelb, grün, rauch- färbig.

Wäre innerhalb der Boraxperle die Gewähr geleistet, daß durch die Reduktion die dreiwertigen Eisenionen restlos zweiwertig würden, so müßte die grüne Färbung zweiwertigen Eisenionen zukommen.

Hiergegen spricht jedoch das Verhalten des Eisenatoms, das zwar bei höherer Temperatur die Neigung zur Zweiwertigkeit bekundet, jedoch einen Teil als dreiwertig bewahrt.<sup>1)</sup> Wir werden deshalb die Grünfärbung kaum, wie dies apodiktisch zuweilen geschieht, dem Fe<sup>2+</sup>, sondern eher dem Nebeneinanderbestehen von Fe<sup>2+</sup> und Fe<sup>3+</sup> zuzuordnen haben. Hierfür spricht, daß die Gegenwart von Zinn die Reduktionsfärbung des Eisens weiterhin und zwar gegen bläulich zu verändern vermag. Es ist somit am wahrscheinlichsten, daß das sich infolge der Erschmelzungstemperatur einstellende Verhältnis drei- und zweiwertiger Fe-Ionen die Grünfärbung bedingt, während sie reduzierende Einflüsse gegen Blaugrün ändern. Reine Blaufärbungen, die ULLMANN<sup>2)</sup> Fe(II)-Ionen zuschreibt, können, wenn sie überhaupt erhältlich sind, nur unter besonderen Umständen auftreten. Immerhin wird noch ein Fall der Färbung zu erörtern sein, bei dem anwesendes Ti die Eisenfärbung beeinflußt. Allerdings sind hierbei Temperaturverhältnisse erforderlich, welche bei Erschmelzung von Silikatgläsern im allgemeinen nicht in Frage kommen (vgl. Quarzglasfärbungen!).

Wir haben somit mit großer Wahrscheinlichkeit grüne Flaschenglasfärbungen durch zwei- und dreiwertige Fe-Ionen bedingt anzunehmen; wird sie gleichzeitig, was nicht ausschließbar ist, auch durch Mn-Ionen mit hervorgerufen, so läge eine Form vor, die bestahlungswiderstandsfähig ist. Anders liegen die Verhältnisse bei braunen Flaschengläsern. Ihre Eigenfärbung ist nach SALAQUARDA<sup>3)</sup> vermutlich durch chemische Bindung des Eisens mit Mangan bedingt. Bestätigt sich die Annahme, was zu erwarten ist, dann kann aus den Bestrahlungsergebnissen brauner Flaschengläser gefolgert werden, daß die Wertigkeitsstufe des anwesenden Mangans eine andere sein muß, als bei weißgedeckten Gläsern. Da andererseits frei vorliegende Eisenoxyde, wie auch das bestehende Valenzverhältnis verschiedenwertiger Fe-Ionen in grünen Flaschengläsern durch den Strahleneinfluß keinen Abbau erlitten, kann kolloides Eisen, das einen Abbau vorhandener Eisenverbindungen bis zu neutralen Atomen voraussetzte, kaum für die blauen Bestrahlungsfärbungen, wie sie bereits erörterte Silikatgläser im frisch bestrahlten Zustand zeigen können, in Betracht kommen. Da andernteils die natürliche Ame-

<sup>1)</sup> Vgl. beispielsweise auch das Erschmelzen von Magnetit!

<sup>2)</sup> A. ULLMANN, Enzykl. techn. Chem. **10** (1910), 230, Urban u. Schwarzenberg, Berlin.

<sup>3)</sup> FRANZ SALAQUARDA, Ber. **8** (1930), 270, H. 5.

thystfärbung eine Strahlungsfärbung ist, dürfen auch hier Eisenatome als kolloide Farbursache ausgeschlossen gelten.

Um das Ausbleiben der Violettfärbung bei mangan- und eisenhaltigen Gläsern zu erklären, sei vorerst auf die vorangestellte theoretische Erwägung bezüglich der Färbmöglichkeit durch Mn-Ionen hingewiesen. Daß es sich auch hier tatsächlich um eine Ionefärbung und nicht um eine kolloidale Färbungsursache handelt, spricht der Umstand, daß die Bestrahlungsfärbung bis  $440^{\circ}$  (oder  $450^{\circ}$ ) erhalten bleibt. Kolloide Natriumfärbungen werden infolge Umladungsprozessen der Metallatome bereits bei  $120^{\circ}$  zerstört. Ähnliche Umladungen treten nach erreichtem Sattwert der Färbung auch beim bloßen Lagern des bestrahlten Glases im Sonnenlicht auf. Das Lichten kann sogar im Dunklen<sup>1)</sup> eintreten, was dafür spricht, daß der durch die Bestrahlung aufgezwungene Zustand einem anderen, natürlichen Gleichgewicht zustrebt. Aus einem ähnlichen Grund verändert sich die ursprünglich blaue Bestrahlungsfärbung der durch  $Mn_2O_3$  gedeckten Weißgläser in ein schwächeres, bei gewöhnlichen Umständen stabiles mehr oder weniger rötliches Violett um. Auch die natürliche oder durch  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlung regenerierte Amethystfärbung verblaßt am Licht und geht nach Erreichung des Gleichgewichtszustandes in ein Rötlichviolettt über. Die Ursache, weshalb die amethystähnliche Bestrahlungsfärbung der Natronkalkgläser bei  $440-450^{\circ}$  plötzlich zerstört wird, hängt damit zusammen, daß sich bei diesen Temperaturen ihre Bestandteile nicht mehr so träge wie in der erstarrten Glasphase verhalten, sondern bereits beweglich werden (Vorliquidphase). Das Losschlagen von dreiwertigen Manganionen bei gewöhnlichen Temperaturen aus der starren Glasphase wird uns verständlich, wenn wir bedenken, daß das Radiumpräparat unablässig Atome und freie Elektronen mit enormer Geschwindigkeit aussendet.

Die Bestrahlungsfärbung wird auch in jenen Fällen möglich, ja noch rascher eintreten, wenn wir nicht festgebundenes, sondern vielleicht nur eingelagertes  $Mn_2O_3$  vorliegend hätten, was möglicherweise dann der Fall sein könnte, wenn ein über den Deckungsbedarf erforderlicher knapper Überschuß, der nicht immer leicht zu handhaben sein dürfte, vorhanden ist.

Die Glasforschung<sup>2)</sup> stellte wiederholt fest, daß  $Fe_2O_3$  in Gläsern

<sup>1)</sup> Im Dunkeln wird die Bestrahlungsfärbung (Dunkelreaktion) innerhalb 1—2 Jahren zerstört (HANS LEITMEYER).

<sup>2)</sup> E. ENGLISH, H. HOWES, F. TURNER u. W. WINKS, Journ. Glass Techn. [12] 49 (1928), 31; F. FITTERER, Ind. Eng. Chem. 21 (1929), 51.

zum Großteil erhalten bleibt und nur bis 12% infolge Valenzänderung des Fe-Atoms als FeO zugegen sind. In allen bei der üblichen Schmelztemperatur hergestellten Gläsern ist somit das Eisen in zwei verschiedenen Valenzstufen anwesend. Nach SALAQUARDA<sup>1)</sup> erfährt das Verhältnis FeO:Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auch dann keine Änderung, wenn der Eisengehalt in Gläsern erhöht wird. Reduktionsmittel vermögen jedoch das Oxydverhältnis zugunsten des zweiwertigen Eisens zu beeinflussen. Er bestätigt neuerlich, daß gelbgefärbte, reduzierend erschmolzene Gläser ausschließlich Mn(II)-Ionen enthalten, aber auch sonst der größte Teil des Mn in Gläser in dieser Valenzform vorliegt. Schon die reduzierend erschmolzenen Gläser, welche bei vorgenommenen Bestrahlungsversuchen niemals Blaufärbungen ergaben, sprechen dafür, daß tatsächlich anders- als zweiwertige Mn-Ionen den violetten Effekt bedingen. Das bezüglich einer Violettfärbung negative Resultat sagt uns aber auch, daß in Grün- und Blaugläsern, die Fe und Mn enthalten, das Mn nicht als Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zugegen sein kann. Daß jedoch der Gehalt an Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zunimmt, sobald Gläser unter Zusatz von Salpeter erschmolzen werden, erwies das Ergebnis, weil die violette Bestrahlungsfärbung in diesen Fällen in eine sehr tiefblaue umschlug. SALAQUARDA kam auf einem anderen Weg zu ähnlichen Ergebnissen. Eine recht dankenswerte Forschung unternahm er, als er untersuchte, ob sich Mn und Fe bei gleichzeitigem Vorhandensein in ihren Oxydationsstufen beeinflussen, was auch meist theoretisch angenommen wurde. Dies lag dann besonders nahe, wenn zur Deckung MnO<sub>2</sub> benutzt war, dessen freiwerdender Sauerstoff den Fe(II)-Ionen zur Verfügung stand. SALAQUARDA fand jedoch, daß der frühere Gleichgewichtszustand der Fe-Ionen unverändert blieb und nur zweiwertige Mn-Ionen zugegen waren.

Dies erklärt einerseits die Bestrahlungsergebnisse 8 und 9, Tab. 2, wobei trotz starker positiver Manganreaktion weder direkte noch indirekte (verdeckte) Blau- bzw. Violettfärbung erhaltbar waren. Andererseits dürfen die Bestrahlungsergebnisse als Beweis gelten, daß SALAQUARDA's Untersuchungsergebnisse richtig sind.<sup>2)</sup>

Bezüglich der Färbeursachen der Silikatgläser ist somit festzustellen:

1. Manganlose Silikatgläser werden niemals blau bis violett. Natriumatome sind in diesem Fall entgegen früheren Annahmen als Färbungsursache ausschließbar.

<sup>1)</sup> FRANZ SALAQUARDA, Glastechn. Ber. 8 (1930), H. 5, 265.

<sup>2)</sup> Es wird darauf verwiesen, daß die Strahlungsergebnisse auch solche Mengen aufzudecken imstande sind, bei denen analytische Mittel versagen.

2. Nur solche Gläser ergeben diese Färbung, welche dreiwertige Mn-Ionen enthalten.

3. Die Radiumstrahlungsquelle ist als empfindliches Reagens auf Mangani-Ionen zu werten.

4. Die braunen und grünen Flaschengläser wurden bar dreiwertiger Mn-Ionen gefunden.

#### 4. Ursachen grauer Bestrahlungsfärbungen

##### 1. Ionengärungen

Die sog. Entfärbung der durch Eisenionen eingefärbten Gläser ist bei eisenmanganhaltigen Gläsern ein Deckungsvorgang. Verschiedene zu Weiß führende Komponenten werden hierbei verwendet. Da durchdringende Strahlen auf die durch Mn-Ionen bedingte Deckung mitunter in der Art reagieren, daß sich Graufärbung einstellt, welche die violette Bestrahlungsfärbung verdeckt, hingegen fallweise reine Blaufärbung hervorgerufen wird, so liegen zwei verschiedene Fälle vor.

Weil auch durch Mn(III)-Ionen rot gefärbtes Silikatglas, bestrahlt, tiefblau wird, somit ein Glas mit überschüssigen Mn-Ionen diesen Effekt auslöst, so ist es wahrscheinlich, daß nur jene Gläser blau werden, welche einen, wenn auch geringen  $Mn_2O_3$ -Überschuß über den tatsächlichen Deckungsbedarf hinaus besitzen. Ist dieser Überschuß nicht gegeben, so ist anzunehmen, daß durch die Bestrahlung Manganionen losgeschlagen werden, welche Anteile darstellen, die ursprünglich an der Deckung zu Weiß beteiligt waren. Die zu Weiß führenden Mn- und Fe-Anteile können infolge dieser Störung daher nur zur unvollkommenen Weiß-, der Graufärbung führen. Bei dieser Vorstellung, daß Ionengärungen und zwar gestörte, zu Weiß führende, graue bis rauchige Verfärbung auslösen, stoßen wir jedoch auf ein Hindernis. Ionengärungen wurden vom Verfasser stets temperaturbeständiger, als kolloide Atomfärbungen gefunden. Graufärbungen bei Eisenmangangläsern sind jedoch auch bei niederen Temperaturen zerstörbar, verschwinden daher früher als Violettfärbungen, die als Ionengärungen sichergestellt sind. Da nach früher erörterten Gründen Eisenatomfärbung gleichfalls ausschließbar ist, müssen andere Ursachen vorliegen. Die Deutung begiebt geringer Schwierigkeit, wenn wir sie auf physikalischen Faktoren zurückführen, die bereits durch mäßiges Erwärmen oder auch durch Druckanwendung beseitigbar sind. Wollten wir sie

als Atomfärbung annehmen, wie sie bei entglasten Gläsern jedenfalls als zweiter Faktor vorliegt, so wäre nicht einzusehen, weshalb die gelbe Natriumfärbung im vorliegenden Falle auch bei erhaltenener Homogenität der amorphen Glasphase plötzlich in Graufärbung umschläge. Viel näher liegt, daß durch den Bestrahlungseinfluß eine der zu Weiß führenden Komponenten, die ursprünglich chemisch gebunden war, eine Ortsveränderung erlitt. Das Abrücken allein kann schon mit einer unvollkommenen Deckung daher mit einem unvollkommenen Weiß, das sich als Grau ergibt, verbunden sein. Das somit nicht mehr lückenlose Aneinanderreihen der Farbkomponenten wird vermutlich verschiedene Stufen erreichen und dürfte dann, wenn die Schußwirkung der Strahlen mit der chemischen Lockerung einer oder beider färbenden Bausteine zusammenhängt, auch bis zur Entstehung einer sich in der amorphen Glasphase nicht von selbst schließenden Lücke führen. In diesen Fällen beeinflußte submikroskopische Lückenhäufung, die Bestrahlungsfärbung auf Grund gestörter Weißkomponentenlagerung, die infolge begünstigter Absorption zu Tiefgrau bis Schwarzgrau führen kann. Da es sich um physikalische Ursachen handelt, ist einzusehen, daß sie physikalische Faktoren, wie mäßiges Erhitzen oder Druckanwendung, wiederum beseitigen können. Weil aber zur Zerstörung der violetten Bestrahlungsfärbung höhere Temperaturen und Druckanwendungen erforderlich sind, ist zu folgern, daß vorher jener Grad der Beweglichkeit der Glasbausteine Voraussetzung ist, der bereits eine chemische Einverleibung der Mn(III)-Ionen ermöglicht. Aus diesem Grund bestand bezüglich der Einteilung der Bestrahlungsfärbungen a) in kolloide Atome (bei 100—120° zerstörbare) und b) Ionengärungen (erst bei ungleich höheren Temperaturen zum Verschwinden zu bringende) eine Kluft: Ionengärungen, die sich bezüglich ihres Verhaltens zwischen die ersten beiden einreihen. Somit lassen sich die Bestrahlungsfärbungen einteilen in:

- a) Kolloidale Atomfärbungen, zerstörbar bei oder etwas über 100°.
- b) Farbwirkungen auf Grund eingetretener Ortsveränderungen farbiger Ionen (Zerstörungstemperatur zwischen jenen von a) und c).
- c) Ionengärungen, die erst bei höheren Temperaturen (meist über 400°) verschwinden.

## 2. Rauchige Quarzfärbungen

Frittgläser, aus Quarz hergestellt, sind bezüglich des Gefüges heterogen. Die Bausteine dieses Quarzgutes sind nicht gleichmäßig verändert, wie bei völlig erschmolzenen, durchsichtigen Quarzgläsern, was nur bei neuerlicher Temperatursteigerung erreichbar ist. Die Bestrahlungsfärbungen heterogener Quarzgläser erinnert an die Graufärbung entglaster, alkalihaltiger Silikatgläser. Da auch analytisch eisen- und titanfreie Kristallquarze, mit ihren gesetzmäßig angeordneten Atomen gleichfalls rauchfarbig anfärben, so ist bei der Schußwirkung der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlen an ein Zertrümmern der polymeren Quarzmolekel zu denken. Das Entstehen von Spaltprodukten, die bei fortgesetzten Treffern bis zum Abbau neutraler Siliciumatome führen können, ist wiederum mit Lückenbildung innerhalb des Kristallgebäudes, in denen sich die neutralen Si-Atome ablagern können, somit in kolloider Form zu folgern. Daß ein Lostrennen innerhalb der Teilschmelzprodukte bei Frittgläsern erfolgt, ist daraus zu entnehmen, weil bestrahlte Frittgläser leichter als unbestrahlte, pulverbar sind bzw. brechen. Aber auch Klarquarzgläser werden durch langandauernde Bestrahlung mürber und rissig. Auf letzte Eigentümlichkeit wies bereits ST. MEYER, der Vorstand des Radiumforschungsinstitutes, Wien, hin. Irgendeine Veränderung der durch das Erschmelzen des Quarzes vereinfachten Siliciumoxydbausteine muß eingetreten sein. Daß sie nicht nur physikalischer, sondern auch gleichzeitig chemischer Natur ist, spricht die bräunliche Anfärbung der gefritteten oder völlig erschmolzenen Quarzgläser, zumal kolloides Silicium ähnliche Färbung besitzt.<sup>1)</sup> Verschiedene Anhaltpunkte bestärken diese Annahme:

Länger in Gebrauch stehende Quarz-Quecksilberlampen verfärbten sich analog. Weißliche Anlagerungen, die quarzige Zusammensetzung haben, treten fallweise als Neubildungen auf, wo ehedem nur homogen erschmolzene Glaswände waren. Hg kann, mikroskopisch in die Quarzwände eingedrungen, festgestellt werden. Daß chemische Prozesse durch Licht beschleunigt werden, ist bekannt. Der Reduktionsvorgang kann bei Gegenwart verschiedener Strahlung beschleunigt werden (KAILAN<sup>2)</sup>). In den Quecksilberlampen darf somit von Haus aus mit einer Reduktion der quarzigen Bausteine des Lampenmantels gerechnet werden. Die Entstehung kolloider Silicium-

<sup>1)</sup> TH. SVEDBERG, Herstellung koll. Lösungen. Dresden, Steinkopf, 1909.

<sup>2)</sup> A. KAILAN, Wiener Bericht IIa 121 (1912), 7.

auf- und einlagerungen scheint ermöglicht, und das Eindringen von Quecksilber in entstandene Lücken und Springe nur eine weitere Folge. Daß andererseits zwischenstuflche HgO-Bildung naheliegt, ist naturgemäß; in diesem Fall ist jedoch ein Reagieren des gelegentlich freiwerdenden Sauerstoffes mit kolloiden Silicium zu quarzhähnlichen Neubildung die letzte Folge. Fehlen bei Radiumbestrahlung die reduzierenden Einflüsse des Quecksilbers, so besitzen wir, wie bereits hingewiesen, im Radiumatom selbst ein Mittel, sogar Atome zu zertrümmern. Die Abbaumöglichkeit des Quarzmolekels begegnet somit keine Schwierigkeit. Damit im Einklang steht die auffallend tiefe rauchige Bestrahlungsfärbung der Rauchquarze und jene weniger tiefe der Klarquarzgläser, welche auch teilweise Ionenfärbung verdecken, somit früher als letztere verschwinden (vgl. Abschnitt 3, Violette Quarzfärbungen!). Es wurde vom Verfasser hingewiesen, daß natürliche Rauchquarzfärbung, soweit sie nicht durch störende Absorption von Mineraleinschlüssen bedingt erscheint, durch Strahleninflüsse in der Natur hervorgerufen zu folgern ist, da sie auch bei Amethysten angetroffen wird, letztere Färbung jedoch sicher als Bestrahlungsfärbung zu werten ist. Die durch Bestrahlung hervorgegangene Rauchquarzfärbung verschwindet bei mäßigem Erhitzen und läßt sich durch neueinsetzende künstliche Bestrahlungen wiederum erneuern.

### 3. Violette Quarzgläser

Sowohl an Frittgläsern wie an Quarzgläsern sind violette Bestrahlungsfärbungen zu beobachten. Da letztere auch fehlen können, so ist mit einer nur fallweisen violetten Farbursache zu rechnen. Bei  $230^{\circ}$  lichtet sich die Bestrahlungsfärbung ganz wesentlich; je nach der angewendeten Temperatur tritt als Begleiterscheinung gelbgrüne oder prächtige blaue Lichterscheinung (Thermolumineszenzen) hinzu. Da letztere auf beigemengte Fremdstoffe zurückzuführen sind, dürfte es sich um ein bisher noch nicht geklärtes, fraktioniertes Lichtphänomen handeln, das mit der chemischen Zusammensetzung beigemengter Stoffe (Valenzelektronen) in Beziehung, vielleicht mit dem Färbe-mittel selbst im Zusammenhang steht. Weil Manganionen die violette Bestrahlungsfärbung bei Gläsern auslösen, so läge es nahe, sich auch mit der Bestrahlungsfärbung der Quarzgläser und Kristallquarzen in Zusammenhang zu bringen. Wie bereits früher hingewiesen wurde, ist diese Annahme auch eine verbreitete.

Da jedoch bei  $1700^{\circ}$  erschmolzene Quarzgläser dreiwertige Mn-Ionen wohl nicht mehr enthalten können, durch solche gefärbte,

als Rosenquarz<sup>1)</sup> bekannte Quarzvarietäten nicht violett sind, so wird dieser Annahme von vornherein die Wahrscheinlichkeit genommen. Es wurden zwecks Klarstellung verschiedene violettfarbige Quarzglasproben kieselsäurefrei gemacht und der Rückstand sowohl spektographisch, wie mikroanalytisch untersucht. Unter den untersuchten Gläsern befand sich auch ein Verbrennungsschiffchen (Institut für Radiumforschung), das grau- und violettschreifig verfärbt war. Nachzutragen ist, daß Violettschreifung auch bei Silikatgläsern beobachtet wurde.<sup>2)</sup> Es handelt sich hier zweifellos um teilweise Phasenscheidungen, wie sie bei eigenfarbigen Gläsern während der Abkühlungsvorgänge auch unliebsamerweise bereits im Schmelzgefäß auftreten können oder bei gedeckten Gläsern während der Verarbeitung der halbliquiden Glasmasse vorkommen, ohne daß sie zutage treten. Erst die einsetzende Bestrahlung führt sie uns klar vor Augen.

Sämtliche untersuchten Quarzgläser wurden sowohl auf spektralem, wie auf chemischem Wege manganlos gefunden. Diese Ergebnisse stimmen mit den spektroskopischen Ergebnissen von WILDT und LIESEGANG überein, die in Amethysten niemals Mn nachweisen konnten.

Um aber das Nichtansprechen von Mn-Linien nicht als alleinigen Beweis der Manganfreiheit dieser Gläser hinnehmen zu müssen, wurde 7 g des Glases mit FH abgeraucht und mit der FEIGEL'schen Benzidinreaktion<sup>3)</sup> überprüft. Sie ergab intensiv Blaufärbung; wurde die Rückstandsprobe in Gegenwart von Weinsäure analog untersucht, so blieb diese unverfärbt.

Das Glas ist somit tatsächlich als manganlos anzusprechen.

Das gleiche Ergebnis wurde auch mit anderen Quarzglasflußsäurerückständen weiterer Proben erhalten.

Es sind daher lediglich die sowohl spektroskopisch wie analytisch nachweisbaren Eisenanteile für die Bestrahlungsfärbung verantwortlich.

Das Fehlen von Mn stimmt mit der Annahme des Verfassers überein, daß bei Quarzgläsern vermutlich ein Deckungsverfahren mit Manganoxyden nicht möglich ist. Die nach FEIGEL vorgenommene

<sup>1)</sup> E. F. HOLDEN, The Am. Mineral 8 (1923), 117.

<sup>2)</sup> Die mikroskopische Untersuchung ergab am Halsteil eines chileischen Flaschenglases geometrisch genau parallel orientierte Blaustreifungen.

<sup>3)</sup> FRITZ FEIGEL, Tüpfelanalyse, Akademischer Verlag, 1931.

Prüfung mit p-Dimethylaminoazophenylarsin ließ einwandfrei Titan, in anderen Fällen dieses, wie Zirkon nachweisen. Der Verfasser neigt zur Ansicht, daß es sich hier nicht um Zufallsprodukte handelt, sondern Titan vermutlich als Deckmittel beigegeben wurde, Zirkon jedoch, um das Quarzglas in anderer Hinsicht günstiger zu beeinflussen.

Die Entscheidung, in welcher Form das Fe in Quarzgläsern vorliegt, darf mit Rücksicht auf die hohe Erschmelzungstemperatur dahin geschehen, daß die reine Fe(III)-Valenz ausschließbar, hingegen das Atom teilweise in zweiwertiger Valenzstufe vorhanden anzunehmen ist. Das Analysenergebnis spricht schließlich dafür, daß Fe<sup>++</sup> und Fe<sup>+++</sup>-Ionen in Gegenwart von Ti fargebend sind.

Nach den Berichten SHUBOWSKI und SZUBOTIN<sup>1)</sup> erreicht das Fe in Silikatgläsern bei 1590° den Grenzwert seiner Veränderbarkeit. Nach BILTZ<sup>2)</sup> ist das Vorhandensein zweier verschiedener Valenzstufen des Fe-Atomes im Moleköl  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Ursache einer verstärkten Lichtabsorption, wodurch die schwarze Farbe dieses Minerals, das häufig blau angelaufen ist (Schweden), erklärbar wird. Es sei erwähnt, daß  $\text{TiO}_2$  bei Bestrahlung keine Farbenveränderung zeigt. Da wir aber auch bei Fe-haltigen Titanmineralien Blaufärbungen vorfinden, ist nicht ausschließbar, daß auch zwischen Fe bzw. dessen Oxyden Bindungen vorliegen, die eben für das Zustandekommen der in Rede stehenden Färbung erforderlich sind. Auf alle Fälle ist vom Verfasser ermittelt, daß zwischen den Färbemitteln bestrahlter Quarzgläser und der violettfarbigen Silikatgläser keine Übereinstimmung besteht. Die Ursache kann nur in den verschiedenen Grundlagen der Glassubstanz liegen. Daß ein und derselbe Stoff innerhalb chemisch verschiedener Substrate verschiedene Farbwirkungen erzielen kann, ist bekannt. Es sei beispielsweise daran erinnert, daß zur Färbung künstlich herstellter Korunde die verschiedensten Mittel versucht wurden. Schließlich erzielte man die gewünschten Ergebnisse, als man  $\text{TiO}_2$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bei hohen Temperaturen (daher Fe<sup>++</sup>- und Fe<sup>+++</sup>-Bildung!) auf Tonerde einwirken ließ (aus Schmelztropfen blaugefärbte erstarrende Kristalle).

#### Zusammenfassung

1. Für graue Bestrahlungsverfärbungen wurden verschiedene Ursachen angeführt.

<sup>1)</sup> J. SHUBOWSKI u. B. SZUBOTIN, Keramika i Steklo 9 (1928); Sprechsaal 161 (1928), 950; Glastechn. Ber. 8 (1929), 341.

<sup>2)</sup> W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 127 (1923), 169.

2. Mn(III)-Ionen bedingen die blaue Bestrahlungsfärbungen der Silikatgläser. Diese Färbung lichtet sich nach einiger Zeit und geht in eine amethystähnliche, stabilere über.

3. Das Zustandekommen verschiedenfarbiger, parallelorientierter Streifungsfärbungen bei bestrahlten Gläsern ist auf Phasenscheidungen zurückgeführt worden.

4. Radium- und U.-V.-Strahlen können als Reagens auf Mn(III)-Ionen benutzt werden.

5. Die braune Färbung der Flaschengläser, die nach SALAQUARDA auf Bindung von Fe und Mn beruhen dürfte, kann nur durch Bindung zweiwertiger Mn-Ionen bedingt sein.

6. Die violette Bestrahlungsfärbung der Quarzgläser ist auf Fe<sup>++</sup>- und Fe<sup>+++</sup>-Ionen in Gegenwart von Ti zurückgeführt worden.

7. Die Besprechung der Amethyst- und Rauchquarzfärbung erfolgte bereits in einer jüngst in dieser Zeitschrift erfolgten Abhandlung.

**Wien, Radiumforschungsinstitut.**

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Februar 1931.

**Beiträge zur Chemie des Rheniums. II.<sup>1)</sup>****Die Bestimmung des Rheniums als Thallium-perrhenat**

Von F. KRAUSS und H. STEINFELD

Über die Möglichkeiten der Bestimmung des Rheniums ist noch wenig bekannt geworden.

J. und W. NODDACK<sup>2)</sup> verfuhren bei ihren Versuchen so, daß sie z. B. zur Analyse von Oxyden über diese Schwefelwasserstoff leiteten und aus dem Gewichte des entstandenen Sulfides das Verhältnis Re:O bestimmten oder, beim Vorliegen von Perrhenaten, das Sulfid fällten und dieses dann mit Wasserstoff zu Metall reduzierten. Beim Silber-perrhenat wurde das Verhältnis  $\text{AgReO}_4:\text{AgBr}$  bestimmt, beim Bariumperrhenat das Verhältnis  $\text{Ba}(\text{ReO}_4)_2:\text{BaSO}_4$  ermittelt. Auch  $\text{SO}_2$  wurde gelegentlich verwendet.

Bei Atomgewichtsbestimmungen stellten HÖNIGSCHMID und SACHTLEBEN<sup>3)</sup> das Verhältnis  $\text{AgReO}_4:\text{AgBr}$  fest.

Eine Fällungsreaktion zur Bestimmung des Rheniums verdanken wir GEILMANN und VOIGT.<sup>4)</sup> Die Genannten konnten zeigen, daß bei Einhaltung gewisser Versuchsbedingungen das Nitron-perrhenat quantitativ ausgefällt werden kann.

Hingewiesen sei noch auf eine Arbeit von H. TOLLERT<sup>5)</sup>, der vorschlägt, das Kalium anstatt als Perchlorat als Perrhenat zu bestimmen.

Bei der Fortführung unserer Versuche<sup>6)</sup> haben wir festgestellt, daß mit Hilfe des Thallium(I)-perrhenates das Rhenium schnell und sicher bestimmt werden kann.

Gibt man zu einer neutralen oder schwach sauren, am besten essigsauren Lösung von Kalium-perrhenat unter Umrühren die Lösung

<sup>1)</sup> Abhandlung I: F. KRAUSS u. H. STEINFELD, Über die Herstellung von reinen Rheniumverbindungen. Z. anorg. u. allg. Chem. 193 (1929), 385.

<sup>2)</sup> J. u. W. NODDACK, Z. anorg. u. allg. Chem. 181 (1929), 1.

<sup>3)</sup> O. HÖNIGSCHMID u. R. SACHTLEBEN, Z. anorg. u. allg. Chem. 191 (1930), S. 309.

<sup>4)</sup> W. GEILMANN u. A. VOIGT, Z. anorg. u. allg. Chem. 193 (1930), 311.

<sup>5)</sup> H. TOLLERT, Naturw. 18 (1930), 849.

<sup>6)</sup> F. KRAUSS u. H. STEINFELD, l. c.

eines Thalliumsalzes, z. B. Thallium(I)-nitrat oder -acetat, so fällt sofort das Thallium(I)-perrhenat in Form von weißen Kristallen aus. Der Niederschlag setzt sich schnell ab. Erhitzt man mit Bromwasser, so löst er sich wieder.

Orientierende Versuche ergaben, daß die gesättigte wäßrige Lösung des Thallium-perrhenates bei 10° C etwa 0,085 Vol.-%, bei 26° C etwa 0,16 Vol.-% der Verbindung enthält. Alkohol nimmt das Salz kaum auf. In kaltem Eisessig ist das Thallium(I)-perrhenat praktisch unlöslich, eine Eigenschaft, die wir für die quantitative Fällung heranzogen.

Zahlreiche Versuche ergaben, daß es möglich ist, das Rhenium als Thallium(I)-perrhenat zu bestimmen, wenn zu der Lösung eines Perrhenates ein Überschuß von Thallium(I)-acetat hinzugegeben und in konzentrierter, stark essigsaurer Lösung gearbeitet wird.

Auch diese Versuche wurden mit dem Material ausgeführt, das wir von der Notgemeinschaft Deutscher Wissenschaft erhalten haben.

### Versuche

#### I. Darstellung und Eigenschaften des Thallium(I)-perrhenates

Zu einer schwach essigsauren Lösung von Kaliumperrhenat, die frei von Halogen ist, wird unter Umrühren, evtl. bei gleichzeitiger Kühlung, ein geringer Überschuß einer Lösung von Thalliumsulfat oder -acetat hinzugegeben. Der sich schnell absetzende Niederschlag wird abfiltriert, mit Eisessig gewaschen und bei etwa 140° im Trockenschrank getrocknet.

Zur Identifizierung der gewonnenen Verbindung bestimmten wir das Thallium als Thallium(I)-jodid. Wir benutzten hierbei als Grundlage die Vorschrift von BARTECZKO<sup>1)</sup>, die allerdings zu niedrigere Werte gibt, wie FEIT<sup>2)</sup> schon berichtet, so daß bei der Ausrechnung der Analyse von einem Faktor Gebrauch gemacht werden muß, um richtige Zahlen zu erhalten. Auch wir machten dieselbe Erfahrung, stellten aber weiterhin fest, daß die Werte sofort richtig werden, wenn nach den Angaben von BAUBIGNY<sup>3)</sup> zuerst mit 1%iger Kaliumjodidlösung und dann mit etwa 80%igem Alkohol ausgewaschen wird.

Die Einwaagen betrugen zwischen 0,2 und 0,3 g.

<sup>1)</sup> F. EPHRAIM u. P. BARTECZKO, Z. anorg. u. allg. Chem. 61 (1908), 238.

<sup>2)</sup> W. FEIT, Z. anal. Chem. 28 (1889), 314.

<sup>3)</sup> H. BAUBIGNY, Compt. rend. 113 (1891), 544.

Das Ergebnis der Analysen war das folgende:

Berechnet für $TlReO_4$ :	Gefunden:
Tl 72,86 %	72,93; 72,64; 72,78; 72,64 %

Die Verbindung erscheint in Form von weißen, anisotropen, nicht regulären, allem Anschein nach rhombischen Kristallen.

Zur ungefähren Prüfung der Löslichkeitsverhältnisse des Thallium(I)-perrhenates im Hinblick auf die auszuarbeitenden Analysenvorschrift haben wir zunächst wäßrige Lösungen dieser Verbindung mit Bodenkörper im Thermostaten bei 10° bzw. 26° C unter Umschütteln 2 Tage aufbewahrt und zur Sättigung gebracht.

Mehrere Bestimmungen ergaben im Mittel eine Löslichkeit von 0,085 Vol.-% bei 10° und von 0,16 Vol.-% bei 26°. Die Löslichkeit der Verbindung ist also nicht nur geringer als die des Natrium- und Kalium-perrhenates, sondern auch wie die des Silberperrhenates, dessen Löslichkeit von J. und W. NODDACK<sup>1)</sup> zu 0,32 Vol.-% bestimmt worden ist.

Weiterhin haben wir eine abgewogene Menge Thalliumperrhenat unter möglichst genauer Einhaltung derselben Versuchsbedingungen mit 50 cm<sup>3</sup> verschiedener Flüssigkeiten im Porzellanfiltertiegel gewaschen, um eine geeignete Waschflüssigkeit zu finden, die schon die erste Versuchsreihe brachte.

Tabelle 1

Waschmittel	Verluste in g			
Wasser . . . . .	0,0516	0,0502	0,0498	0,0524
Alkohol 96% . . . . .	0,0040	0,0038	0,0041	0,0032
Verd. Eisessig . . . . .	0,0352	0,0370	0,0379	0,0355
Eisessig . . . . .	0,0002	0,0000	0,0004	0,0005

Das Ergebnis (Tabelle 1) zeigt, daß Eisessig sehr geeignet ist.

Auf Grund einer großen Zahl von Versuchen, die wir hier nicht näher anführen wollen, geben wir folgende Vorschrift zur Bestimmung des Rheniums als Thallium(I)-perrhenat:

0,3 bis 0,4 g Substanz werden in einer Jenaer Glasschale unter Erwärmen auf dem Wasserbade in 40 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst. Dann setzt man etwa 10 cm<sup>3</sup> Eisessig hinzu und fällt das Rhenium mit einem geringen Überschuß einer Lösung von  $Tl_2CO_3$  in Eisessig bei langsamem Umrühren und engt die Lösung in der Glasschale, die mit einem

<sup>1)</sup> J. u. W. NODDACK, Z. anorg. u. allg. Chem. 181 (1929), 25.

Uhrglase so überdeckt ist, daß der Wasserdampf an den Seiten entweichen kann, bis auf 3—4 cm<sup>3</sup> ein. Die Lösung und das ausgeschiedene TlReO<sub>4</sub> läßt man in der Schale erkalten, setzt dann 10 cm<sup>3</sup> Eisessig hinzu, filtriert in einen Porzellanfiltertiegel ab, wäscht den Niederschlag mit Eisessig aus und trocknet anschließend bei 140° C im Trockenschrank.

Bei der Analyse ist darauf zu achten, daß kein Halogen anwesend ist. Sollte das Rhenium nicht als Perrhenat vorliegen, so ist es zuerst in dieses zu überführen.

Für unsere Versuche verwendeten wir Kalium-perrhenat der Vereinigten Chemischen Fabriken Leopoldshall, das wir noch einmal umkristallisierten.

Das Ergebnis der letzten Versuchsreihe unserer auf die angegebene Weise ausgeführten Analysen zeigt Tabelle 2. Für die Berechnung verwendeten wir das von HÖNIGSCHMID und SACHTEBEN<sup>1)</sup> angegebene Atomgewicht Rh = 186,31.

Tabelle 2

Nr.	Einwaage in g	Gefunden g TlReO <sub>4</sub>	Gefunden % Re	Diff. Ber. Menge 64,38% Re
1	0,4248	0,6648	64,13	-0,25
2	0,2988	0,4669	64,03	-0,35
3	0,2516	0,3942	64,20	-0,18
4	0,3336	0,5210	64,00	-0,38
5	0,1680	0,2640	64,16	-0,22
6	0,2992	0,4694	64,29	-0,09

Zur Kontrolle haben wir dann noch die Fällung analysiert. Es ergab sich:

Berechnet für TlReO<sub>4</sub>:  
Tl 72,86%

Gefunden:  
72,58; 72,79%

Es liegt also TlReO<sub>4</sub> vor.

Es ist auffallend, daß auch wir wie GEILMANN und VOIGT<sup>2)</sup> und J. und W. NODDACK<sup>3)</sup> innerhalb der Fehlergrenze fast ausnahmslos zu wenig Rhenium gefunden haben. Da diese Erscheinung kaum mehr an einem unrichtigen Atomgewicht liegen dürfte, so halten wir es nicht für ausgeschlossen, daß eine geringe Flüchtigkeit der in Frage kommenden Substanzen für den Verlust verantwortlich zu machen

<sup>1)</sup> O. HÖNIGSCHMID u. R. SACHTEBEN, l. c.

<sup>2)</sup> W. GEILMANN u. A. VOIGT, l. c.

<sup>3)</sup> J. u. W. NODDACK, l. c.

ist. Bestärkt werden wir in unserer Annahme dadurch, daß wir mehrere Prozente Rhenium zu wenig erhielten, wenn wir bei der von uns angegebenen Analysenvorschrift völlig zur Trockne einengten.<sup>1)</sup>

#### Zusammenfassung

1. Die Herstellung des Thallium-perrhenates wird beschrieben und dessen Eigenschaften besprochen.
2. Eine Vorschrift zur Bestimmung des Rheniums als Thallium-perrhenat wird angegeben.

<sup>1)</sup> Anmerkung bei der Korrektur: In einer inzwischen erschienenen Abhandlung zeigen W. GEILMANN u. F. WEIBKE [Z. anorg. u. allg. Chem. 195 (1931), 289], daß unter Umständen merkliche Verluste an Rhenium eintreten, wenn eine schwach schwefelsaure Lösung von HReO<sub>4</sub> auf dem Wasserbade eingeeengt wird.

**Braunschweig,** Chemisches Institut der Technischen Hochschule, Januar 1931.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Januar 1931.

## Die thermische Zersetzung des Silbersubfluorids

Von R. SCHOLDER und K. TRAULSEN

Nach A. HETTICH<sup>1)</sup> zerfällt Silbersubfluorid beim Erhitzen auf hohe Temperaturen in Silber und elementares Fluor. Diese Feststellung verdient insofern besonderes Interesse, als damit ein einfacher Weg zur Darstellung von Fluor gegeben wäre, zumal Silbersubfluorid leicht in größerer Menge dargestellt werden kann. Den Angaben von A. HETTICH steht die ältere Feststellung L. WÖHLER's<sup>2)</sup> gegenüber, daß  $\text{Ag}_2\text{F}$  schon bei  $110-115^\circ$  vollständig in Ag und  $\text{AgF}$  zerfällt. Es wurde daher die thermische Zersetzung von  $\text{Ag}_2\text{F}$  erneut untersucht, vor allem um sicher zu entscheiden, ob dabei elementares Fluor entsteht.

### Darstellung von Silbersubfluorid

Silberfluorid wurde zum erstenmal von GUNTZ<sup>3)</sup> durch Einwirkung von konz.  $\text{AgF}$ -Lösung auf feinverteiltes Silber dargestellt. L. WÖHLER<sup>4)</sup> konnte durch Darstellung von wirklich reinem  $\text{Ag}_2\text{F}$  und nachfolgende Analyse die Richtigkeit der Formel  $\text{Ag}_2\text{F}$  sicherstellen. Eine ebenso interessante wie einfache Methode zur Darstellung von  $\text{Ag}_2\text{F}$  verdanken wir A. HETTICH (l. c.). Nach ihm gelingt die kathodische Abscheidung von reinem  $\text{Ag}_2\text{F}$  aus  $\text{AgF}$ -Lösung, wofern man die Stromdichte an der Kathode hinreichend klein wählt. Zur Darstellung des  $\text{Ag}_2\text{F}$  bedienten auch wir uns der Methode von A. HETTICH. Unsere Arbeitsbedingungen gestatten die Darstellung größerer Mengen in ziemlich kurzer Zeit. In der Arbeit von HETTICH vermißt man auch zahlenmäßige Angaben über die kathodische Stromdichte, deren Größe für das Gelingen des Versuchs entscheidend ist.

Zur Herstellung des Elektrolyten löst man in warmer 40%iger Flusssäure (zur Analyse) so lange Silbercarbonat, bis sich nichts mehr löst. Dabei enthält die Lösung am Ende immer noch freie Säure,

<sup>1)</sup> A. HETTICH, Z. anorg. u. allg. Chem. **167** (1927), 67.

<sup>2)</sup> L. WÖHLER u. G. RODEWALD, Z. anorg. Chem. **61** (1909), 60.

<sup>3)</sup> M. GUNTZ, Compt. rend. **110** (1890), 1337.

<sup>4)</sup> L. WÖHLER, l. c., und Z. anorg. Chem. **78** (1912), 239.

ohne daß weiter zugesetztes Silbercarbonat in Lösung gehen würde. Die konz. saure Silberfluoridlösung wird nach Zugabe von 2 g Ammoniumfluorid vom Ungelösten im Dunkeln abfiltriert. Als Elektrolysiergefäß wählt man eine Platinschale von ungefähr  $100 \text{ cm}^3$  Inhalt, die gleichzeitig als Kathode geschaltet wird. Die Platinschale befindet sich isoliert auf einem Wasserbad von ständig  $50^\circ$ . Als Anode verwendeten wir ein etwa 100 g schweres massives Silberstück. Die Stromzuleitung wird zweckmäßig durch einen in das Silber eingeschmolzenen Kupfer- oder noch besser Silberdraht bewirkt. Den Strom entnimmt man einer Akkumulatorenbatterie von 6 Volt Spannung, die derart reguliert wird, daß der Spannungsabfall zwischen den Elektroden etwa 1,4 Volt und die Stromstärke 0,07—0,10 Amp. beträgt. Die kathodische Stromdichte betrug bei unseren Versuchen im Maximum  $0,002 \text{ Amp./cm}^2$ . Gewöhnlich wurde sie auf fast die Hälfte noch verringert.

Bei diesen Versuchsbedingungen erhält man im Verlauf von 48 Stunden 15—20 g  $\text{Ag}_2\text{F}$  in großen, grünlich glänzenden Kristallen. Gelegentlich kommt es auch vor, daß man anfänglich nicht  $\text{Ag}_2\text{F}$  erhält, sondern Ag in feinen, glitzernden Kristallen. An der Anode geht während der Versuchsdauer Silber in Lösung, so daß sich die Gesamtkonzentration an Silberfluorid nicht wesentlich ändert. Nach 48 Stunden wird die Silberfluoridlösung abdekantiert; die  $\text{Ag}_2\text{F}$ -Kristalle werden durch mehrmaliges Abpressen zwischen Filterpapier von der anhaftenden Mutterlauge befreit und im Exsikkator aufbewahrt.

#### Analyse von Silbersubfluorid

a) Gesamtsilberbestimmung:  $\text{Ag}_2\text{F}$  wurde in einer Platinschale in Salpetersäure gelöst und das Silber als  $\text{AgCl}$  bestimmt. Gefunden:

$$\begin{array}{ll} 1,0968 \text{ g Subst.: } & 1,3357 \text{ g } \text{AgCl} = 91,65\% \text{ Ag} \\ & 1,1817 \text{ g } , \quad 1,4394 \text{ g } \text{AgCl} = 91,67\% \text{ Ag.} \end{array}$$

Für  $\text{Ag}_2\text{F}$  berechnet sich  $91,91\%$  Ag,  $8,09\%$  F.

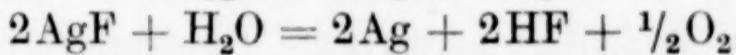
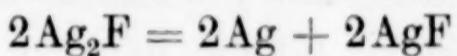
b) Bestimmung des in Wasser löslichen Anteils  $\text{AgF}$ . Bekanntlich wird  $\text{Ag}_2\text{F}$  durch Wasser in  $\text{AgF}$  und Ag zerlegt. Allerdings gelingt es, wie schon WÖHLER feststellte, nur sehr schwer, dem Silbersubfluorid mit Wasser das gesamte  $\text{AgF}$  zu entziehen. Silbersubfluorid ist nämlich nicht pulverisierbar; beim Herauslösen von  $\text{AgF}$  mit siedendem Wasser bleiben die groben Kristalle in ihrer Form erhalten. Die ersten beiden Bestimmungen des löslichen Silbers, bei denen 3—4 g  $\text{Ag}_2\text{F}$  je dreimal mit  $100 \text{ cm}^3$  Wasser mehrere Stunden am Rückflußküller erhitzt wurden, ergaben 43,92 und 44,19% wasser-

lösliches Ag (berechnet 45,95%). Bei der dritten Bestimmung wurde das Silbersubfluorid sechsmal hintereinander mit je 100 cm<sup>3</sup> Wasser ausgekocht, das Gesamtfiltrat in einer Platinschale eingedampft und als AgCl bestimmt; gleichzeitig wurde das Silber des Rückstands bestimmt: Gef. 44,56% lösliches Ag; 46,61% unlösliches Ag. Schließlich wurde noch in einem weiteren Versuch mit essigsäurehaltigem Wasser sechsmal ausgekocht. Gef. 45,21% lösliches Ag; 46,33% unlösliches Ag. Verhältnis: Ag löslich: Ag unlöslich = 1:1,025. Die gute Übereinstimmung des gefundenen Gesamtsilbergehaltes mit dem theoretischen Wert erweist die Reinheit des dargestellten Silbersubfluorids. Die Bestimmungen des löslichen Ag zeigen, daß es nicht gelingt, AgF aus Ag<sub>2</sub>Fe völlig quantitativ herauszulösen, daß aber bei entsprechender Arbeitsweise die Abweichung des Verhältnisses Ag löslich/Ag unlöslich von 1 nur noch gering ist.

#### Zersetzungsversuche

Die Wiederholung des Versuchs von HETTICH — Erhitzen von Ag<sub>2</sub>F im Platintiegel im elektrischen Ofen — ergab in Übereinstimmung mit HETTICH, daß Ag<sub>2</sub>F dabei quantitativ in Ag übergeht. Bei 100—150° färbte sich das Silbersubfluorid grau, nach WÖHLER (l. c.) zufolge des Zerfalls in AgF und Ag. Bei höherer Temperatur entstehen stechend riechende Dämpfe, die Lackmus röten, Kaliumjodidstärkepapier jedoch nicht bläuen. Die erreichte Höchsttemperatur lag über dem Schmelzpunkt des Silbers (Dauer des Erhitzens 1/2 Stde.). Die Gewichtsabnahme betrug 8,45%<sup>1)</sup>; Ag<sub>2</sub>F enthält 8,09% Fluor.

Um die Richtigkeit des von uns im Gegensatz zu HETTICH als wahrscheinlich angenommenen Reaktionsverlaufes



zu beweisen, wurden Versuche in geschlossener Apparatur durchgeführt.

Ein Kupferrohr von 1½ cm Durchmesser wurde wegen der enormen Wärmeleitung des Kupfers auf der einen Seite durch Verschraubung mit einem Eisenrohr verbunden, in das der getrocknete Gasstrom eintrat, auf der anderen Seite mit einem sich verjüngenden knieförmig abgebogenen Kupferrohr, an das ein Chlorcalciumrohr angesetzt war. Die Substanz befand sich in einem Schiffchen aus reinem Silber, das in ein Schutzrohr aus Silber eingelegt war. Der von Sauer-

<sup>1)</sup> Über die über den berechneten Fluorgehalt hinausgehende Gewichtsabnahme vgl. S. 63.

stoff befreite Stickstoff wurde in zwei Chorcalciumtürmen, zwei Intensivwaschflaschen mit konz. Schwefelsäure und schließlich in einem 1 m langen mit Silikagel beschickten Rohr peinlichst getrocknet. Die Erhitzung erfolgte im elektrischen Röhrenofen. Für alle Wägungen wurde das Schiffchen in ein Wägerohr mit Schliff eingesetzt.

1. Versuch. 2,9985 g  $\text{Ag}_2\text{F}$  im getrockneten  $\text{N}_2$ -Strom im Verlauf von  $1\frac{1}{4}$  Stunden auf  $700^\circ$  erhitzt,  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dieser Temperatur gehalten. Gewichtsabnahme: 0,0170 g = 0,57%.

2. Versuch. 3,8154 g  $\text{Ag}_2\text{F}$  auf  $700^\circ$  erhitzt,  $\frac{3}{4}$  Stunden bei dieser Temperatur belassen, gewogen, erneut  $\frac{1}{2}$  Stunde und weiterhin noch 2 Stunden auf  $700^\circ$  erhitzt. Gewichtsabnahme nach  $\frac{3}{4}$ ,  $\frac{5}{4}$ ,  $3\frac{1}{4}$  Stunden 0,87, 1,31, 1,95%.

3. Versuch. Zur Gegenprobe wurden 2,7820 g  $\text{Ag}_2\text{F}$  im feuchten, sehr langsamen  $\text{N}_2$ -Strom auf  $700^\circ$  erhitzt. Abnahme nach  $\frac{1}{2}$ ,  $2\frac{1}{2}$ , 48, 62 Stunden 1,06, 2,61, 8,14, 8,17%.

4. Versuch. 2,1253 g  $\text{Ag}_2\text{F}$  bei  $700^\circ$  in einem sehr raschen, nicht getrockneten Luftstrom erhitzt. Abnahme nach 1,  $2\frac{1}{2}$  Stunden 4,66, 8,18%.

Die Versuche beweisen, daß Silbersubfluorid entgegen der Annahme von HETTICH beim Erhitzen auf höhere Temperaturen kein elementares Fluor abspaltet. Das Ergebnis bleibt übrigens dasselbe, wenn man statt im getrockneten Stickstoffstrom, im getrockneten Sauerstoffstrom arbeitet. Ist dagegen Wasserdampf zugegen, wie beim Erhitzen an der Luft, so tritt quantitativ hydrolytische Abspaltung von HF ein. Als Rückstand bleibt reines Ag. Der bei Versuch 3 und 4 beobachtete Gewichtsverlust stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit dem Fluorgehalt von reinem  $\text{Ag}_2\text{F}$  (8,09%) überein und ist gleichzeitig ein Beweis für die Reinheit des Präparats. Ungeklärt bleibt der eindeutig beobachtete Substanzverlust beim Erhitzen im getrockneten Gasstrom, der (Versuch 2) nach  $3\frac{1}{4}$  Stunden immerhin 1,95% beträgt.

Diese langsame Gewichtsabnahme, die bei den Versuchen von HETTICH gar nicht in Erscheinung tritt, kann durch einen ganz allmählichen Verlust an Fluor bedingt sein, entweder als elementares Fluor durch langsame thermische Dissoziation — diese Annahme ist am unwahrscheinlichsten — oder als HF infolge noch nicht zureichender Trocknung des Gasstromes. Am wahrscheinlichsten erschien jedoch, daß der Gewichtsverlust durch Verflüchtigung von  $\text{AgF}$  bedingt ist. Die Entscheidung mußte die Analyse des Rückstandes bringen, da ein durch Entweichen von Fluor als F oder HF bedingter Gewichts-

verlust das Verhältnis Ag löslich/Ag unlöslich sehr viel mehr verschiebt als der Verlust derselben Menge als AgF.

In einem neuen Versuch (2,6501 g Subst.) im scharf getrockneten Sauerstoffstrom bei 700° wurde die Gewichtsabnahme laufend verfolgt:

Nach Stunden:	2	5	10	26	47	66
	10,6	16,9	29,8	58,0	99,0	132,4 mg
Gewichtsabnahme:	0,40	0,64	1,12	2,19	3,74	5,0 %

Der Versuch wurde in einem Porzellanrohr durchgeführt, das nach Beendigung am Ende einen grauen Beschlag zeigte, der zwar kein wasserlösliches Silber enthielt, aber nach der Behandlung mit Salpetersäure eine starke AgCl-Fällung lieferte. Zur Analyse wurde das Schiffchen samt Inhalt, wie oben angegeben, ausgekocht. Gef.: 0,7564 g lösliches Ag, im Schiffchen 1,6091 g unlösliches Ag. Verhältnis Ag löslich : Ag unlöslich = 1:2,13.

Silberbilanz: im Schiffchen 1,6091 g Ag unlöslich, 0,7564 g Ag löslich, als AgF absublimiert (Gewichtsverlust) 0,1126 g Ag, zusammen 2,4781 g Ag; aus der Einwaage berechnet 2,4357 g Ag, folglich zuviel gefunden 0,0424 g.

Da der Schiffcheninhalt nach dem Erhitzen eine feste zusammengeschmolzene Masse bildet, die ohne Zerstörung des Schiffchens nicht mehr aus diesem entfernt werden kann, ist es verständlich, daß bei dem Auskochen mit Wasser nicht alles AgF quantitativ herausgelöst wird (vgl. oben die Analyse von Ag<sub>2</sub>F). Deshalb findet man bei der Analyse mehr Ag als ursprünglich vorhanden. Die zuviel gefundenen 42,4 mg dürften Fluor sein, das als AgF im Schiffcheninhalt eingeschlossen bleibt. Errechnet man unter dieser Voraussetzung (42,4 mg F als AgF löslich eingeschlossen) das Verhältnis Ag löslich : Ag unlöslich, so ergibt sich 1:1,33. Wäre andererseits der Gewichtsverlust im ganzen lediglich durch Fluorabgabe zustande gekommen, so könnten nachher im besten Fall nur 0,4661 g lösliches Ag gefunden werden (tatsächlich gefunden 0,7564 g).

Ein dritter Versuch, bei dem Ag<sub>2</sub>F 95 Stunden ohne Unterbrechung bei 700° erhitzt wurde, ergab entsprechend Ag löslich:Ag unlöslich = 1:2,33 bzw. 1:1,40, wenn man den auch hier gefundenen Überschuß an Ag als F (47,9 mg) annimmt, und daraus die Menge des eingeschlossenen und eigentlich wasserlöslichen AgF errechnet.

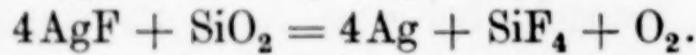
Es ergibt sich, daß Ag<sub>2</sub>F im getrockneten indifferenten Gasstrom bei 700° eine langsame, aber ständige Gewichtsabnahme erleidet, die nach viertägiger Versuchsdauer etwa 5% beträgt. Gleichzeitig entsteht ein geringes silberhaltiges Sublimat. Trotz der mit Mängeln

behafteten analytischen Aufarbeitung kann aus der Analyse mit Sicherheit geschlossen werden, daß dieser Gewichtsverlust in erster Linie durch sehr langsame Verflüchtigung des aus  $\text{Ag}_2\text{F}$  durch thermische Zersetzung entstandenen  $\text{AgF}$  bedingt ist. Bei der langen Versuchsdauer erscheint es möglich, daß trotz intensiver Trocknung der Gase doch noch Spuren von Wasserdampf zur Substanz gelangten und in geringem Maße eine Hydrolyse von  $\text{AgF}$  bewirkten, wobei  $\text{HF}$  (und Sauerstoff) entweicht,  $\text{Ag}$  zurückbleibt. Vielleicht ist diese Erscheinung zu einem kleinen Teil für die Entstehung des Gewichtsverlustes mit verantwortlich. Es erscheint dagegen ausgeschlossen, daß bei dieser langsamen Gewichtsabnahme durch thermischen Zerfall elementares Fluor entsteht; dagegen spricht auch die ziemlich beträchtliche Bildungswärme von  $\text{AgF}$  (28,2 Cal pro Mol).

Wie schon erwähnt, beginnt der Zerfall von  $\text{Ag}_2\text{F}$  in  $\text{Ag}$  und  $\text{AgF}$  schon bei etwa  $100^\circ$  und ist bei  $200^\circ$  mit Sicherheit vollständig. Beim Erhitzen auf  $700^\circ$  schmilzt  $\text{AgF}$  und der Schiffcheninhalt bildet nach dem Abkühlen eine kompakte Masse. Bemerkenswert ist, daß nach dem Erkalten an den Rändern die charakteristische Färbung des  $\text{Ag}_2\text{F}$  wieder zu beobachten ist. Offenbar wird beim Abkühlen aus  $\text{Ag}$  und  $\text{AgF}$   $\text{Ag}_2\text{F}$  in geringem Maße zurückgebildet.

Wir versuchten schließlich, reines wasserfreies  $\text{AgF}$  aus  $\text{Ag}_2\text{F}$  durch Erhitzen im indifferenten Gasstrom herzustellen. In einem Schiffchen und Rohr aus Feingold wurden 6 g  $\text{Ag}_2\text{F}$  3 Tage lang auf  $800$ — $820^\circ$  erhitzt. Nach dem Erkalten fand sich zwar im kälteren Teil des Rohres ein dunkler silberhaltiger Beschlag, dessen Menge aber für eine weitere Untersuchung nicht ausreichte. Es besteht daher wenig Aussicht, auf diesem Weg wasserfreies  $\text{AgF}$  zu gewinnen; ein Arbeiten bei höherer Temperatur wäre wohl nur in einer Platinapparatur möglich.

Die Verwendung von Quarz- oder Porzellanrohren verbietet sich, da geschmolzenes  $\text{AgF}$  mit  $\text{SiO}_2$  reagiert nach:



Die Richtigkeit der Reaktionsgleichung ergibt die analytische Aufarbeitung eines bei  $700^\circ$  im Quarzschiffchen durchgeföhrten Versuchs im Sauerstoffstrom.

Einwaage: 2,4468 g, Glühverlust 0,3468 g, Verlust des Schiffchens an  $\text{SiO}_2$  0,1512 g, während sich nach obiger Gleichung ein  $\text{SiO}_2$ -Verlust von 0,1565 g errechnet unter der Voraussetzung, daß das durch thermische Zersetzung entstehende  $\text{AgF}$  quantitativ mit  $\text{SiO}_2$  reagiert. Nach der Umsetzung ließ sich im Schiffchen noch wasserlösliches  $\text{Ag}$ ,

allerdings in sehr geringer Menge nachweisen. Damit ist die Erklärung für die an sich nicht große Differenz zwischen dem gefundenen und errechneten Wert des  $\text{SiO}_2$ -Verlustes des Schiffchens gegeben.

Die Angabe von HETTICH, daß die Zersetzung im bedeckten Tiegel ebensoschnell vor sich gehen soll wie im offenen, fanden wir nicht bestätigt. Die Zersetzung geht im offenen Tiegel wesentlich schneller. 2,2881 g verloren bei  $\frac{1}{2}$  stündigem Erhitzen in geschlossenem Tiegel ( $700^\circ$ ) 0,0249 g = 1,09%; beim nachfolgenden offenen Erhitzen ( $\frac{3}{4}$  Stunde,  $700^\circ$ ) 0,1589 g = 6,94%. 1,5043 g verloren im bedeckten Tiegel bei  $700^\circ$  in der ersten halben Stunde 79,4 mg, in der zweiten 44,1, in weiteren  $\frac{3}{4}$  Stunden 0,7 (Gesamtverlust 8,25%). Im offenen Tiegel ist die Zersetzung nach einer halben Stunde quantitativ.

Es trifft auch nicht zu, daß sich, wie HETTICH angibt, beim Erhitzen auf Weißglut kein Gas entwickelt. Stellt man einen Platin-tiegel mit  $\text{Ag}_2\text{F}$  in einen elektrischen Ofen von  $1100^\circ$ , so kann man schon nach etwa einer Minute das Entweichen reichlicher Mengen von HF nachweisen. Die Beobachtung, daß beim Abkühlen plötzliches Aufsieden eintritt, möchten wir noch erweitern. Beim Einsetzen von  $\text{Ag}_2\text{F}$  in den Ofen ( $1100^\circ$ ) tritt erst kurzes Aufsieden, dann Schmelzen ein (HF entweicht). Beim Herausnehmen und Abkühlen beobachtet man erneutes Aufsieden. Diese Erscheinung wiederholt sich beim Einstellen und Herausnehmen so lange, bis alles  $\text{Ag}_2\text{F}$  in Ag übergegangen ist. Es erweckt den Eindruck, als ob ein Temperatur-optimum für die HF-Entwicklung bestehen würde. Der Verlust beim ersten Erhitzen von 2,5181 g betrug 30,3, beim zweiten 112,6, beim dritten 79,0 mg, zusammen 221,9 = 8,81%.

Dieser Gewichtsverlust von 8,81% liegt erheblich höher als der theoretische Fluorgehalt des Subfluorids (8,09%). Auch bei zahlreichen anderen Versuchen war diese Beobachtung des zu großen Gewichtsverlustes gegenüber der Theorie gemacht worden. Daß diese Differenz gerade bei dem  $1100^\circ$ -Versuch besonders groß ist, legt die Vermutung nahe, daß neben der Zersetzung eine geringe Verflüchtigung von  $\text{AgF}$  stattfindet, die diesen höheren Gewichtsverlust bedingt. Diese Annahme wird durch die schon bei  $700^\circ$  in der geschlossenen Apparatur gemachte Beobachtung der langsamen Sublimation von  $\text{AgF}$  wesentlich gestützt.

Nach L. WÖHLER<sup>1)</sup> ist reines trockenes  $\text{Ag}_2\text{F}$  am Licht monate-lang unverändert haltbar. Wir beobachteten, daß sich die oberste

<sup>1)</sup> L. WÖHLER, Z. anorg. Chem. 61 (1909), 63; 78 (1912), 242.

Schicht eines Kristallhaufens von  $\text{Ag}_2\text{F}$  (etwa 100 g) im evakuierten farblosen Exsikkator beim Stehen im Licht grauschwarz verfärbte. Die tieferliegenden Kristalle zeigten auch nach dieser Zeit den grün-gelben Bronzeton des frisch dargestellten Subfluorids. Eine wenn auch geringe Veränderung des Subfluorids tritt also im Licht im Verlauf mehrerer Monate doch ein.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sei auch an dieser Stelle für die Unterstützung dieser Arbeit herzlich gedankt. Ebenso sprechen wir dem Metall-Laboratorium der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt, Zweigniederlassung Pforzheim, unseren aufrichtigen Dank aus für die Anfertigung und Überlassung der notwendigen Apparaturen in Gold und Silber.

**Erlangen, Chemisches Laboratorium der Universität, 14. Februar 1931.**

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Februar 1931.

## Die Entmischung lückenloser Mischkristallreihen

Von G. TAMMANN und A. RUPPELT

Mit 13 Figuren im Text

Im folgenden wird es sich um Entmischungen in lückenlosen Mischkristallreihen handeln, bei denen auf den Kurven des Beginns der Trübung bei der Abkühlung  $a b$ , Fig. 1, und denen des Wiederklarseins  $c d$  beim Erhitzen sich Maxima finden. Auf den Abkühlungskurven der Mischkristalle mittlerer Konzentration finden sich bei folgenden Mischkristallreihen: KCl-NaCl, KCl-KJ,  $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3$  durch die Entmischung bedingte Verzögerungen, welche aber erst bei Temperaturen auftreten, die um  $50^\circ$ , bei  $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3$  im Durchschnitt um  $10^\circ$  tiefer liegen als die der beginnenden Trübung.

Die Gleichgewichtskurve  $e f$  muß zwischen die beiden Kurven  $a b$  und  $c d$  fallen, und da es sich hier um Dreiphasengleichgewichte handelt (zwei Kristallarten und Dampf), so muß auch ihr Maximum ein kritischer Punkt sein, in dem die Volumenänderung bei der Entmischung und die Entmischungswärme null werden. Das scheint der Erfahrung zu widersprechen, da die bei der Entmischung auftretende Trübung und Wärmeentwicklung gerade bei den mittleren Konzentrationen am größten sind. Die Entmischung tritt aber immer mit einer Unterkühlung auf, da die Kurven  $a b$  und  $c d$  nicht zusammenfallen, und daher ist die Trübung bei den Mischkristallen mittlerer Zusammensetzung erst dann zu erkennen, nachdem die Temperatur unter die des kritischen Punktes gesunken ist, sich also bei der Entmischung zwei Mischkristalle von erheblich verschiedener Zusammensetzung bilden. Dasselbe gilt erst recht für die Wärmeentwicklung.

Viele Na- und K-Salze kristallisieren aus ihren Schmelzen in lückenlosen Mischkristallreihen. Die aus der Schmelze entstehenden Mischkristalle sind klar, entmischen sich aber bei ihrer Abkühlung unter Wärmeentwicklung, wobei sie trübe werden. In den Misch-

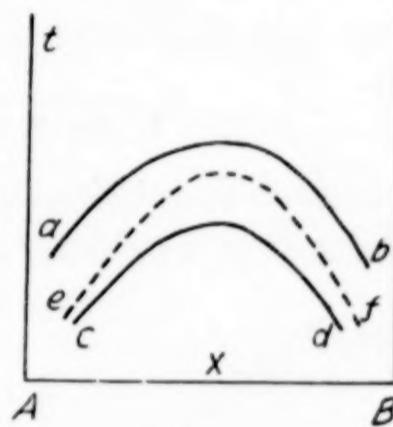


Fig. 1

kristallen der näher untersuchten Salzpaare, NaCl-KCl, NaBr-KBr, NaJ-KJ, KCl-KJ geht der Trübung eine Opaleszenzerscheinung voraus. Im reflektierten Licht erscheinen die Mischkristalle bläulich, in der Durchsicht rötlich. Bei schnellerer Abkühlung bleiben die Mischkristalle klar, und bei 20° trüben sie sich nur in Gegenwart von Feuchtigkeit. Die der Entmischung bei erhöhter Temperatur vorausgehende Opaleszenz deutet auf eine Sammlung der Na-Ionen auf gewissen Gittergeraden, wodurch der Brechungskoeffizient an verschiedenen Stellen der Mischkristalle verschieden wird, was die Opaleszenz zur Folge hat. Erst nach dieser Sammlung tritt die Trübung bei der Bildung der Kristalle der beiden Komponenten oder der an ihnen reicherer Mischkristalle ein. Diese Opaleszenzerscheinung, die der Entmischung vorausgeht, ist ganz analog der Opaleszenz in binären Flüssigkeitsmischungen oberhalb ihrer Löslichkeitskurve in der Nähe des kritischen Punktes, welche ebenfalls auf Anhäufung der Moleküle einer Art zurückgeführt wird, die aber im Gegensatz zu der in Kristallen regellos in der Flüssigkeit verteilt sind und ihre Orte durch Entstehen und Vergehen wechseln.

### I. Die Entmischung in der Mischkristallreihe KCl-NaCl

Aus den Schmelzen von KCl-NaCl bildet sich eine lückenlose Reihe von Mischkristallen. Die Temperaturen des Beginns der Kristallisation sind von KURNAKOW und ZEMCUZNYJ<sup>1)</sup> bestimmt worden, die des Endes wurden neu bestimmt.

Die aus der Schmelze gebildeten Mischkristalle entmischen sich bei langsamer Abkühlung, wobei sie trübe werden, unter Wärmeentwicklung. Die Temperaturen, bei denen auf den Abkühlungskurven von KURNAKOW und ZEMCUZNYJ durch Wärmeentwicklung Verzögerungen auftreten, sind in Fig. 2

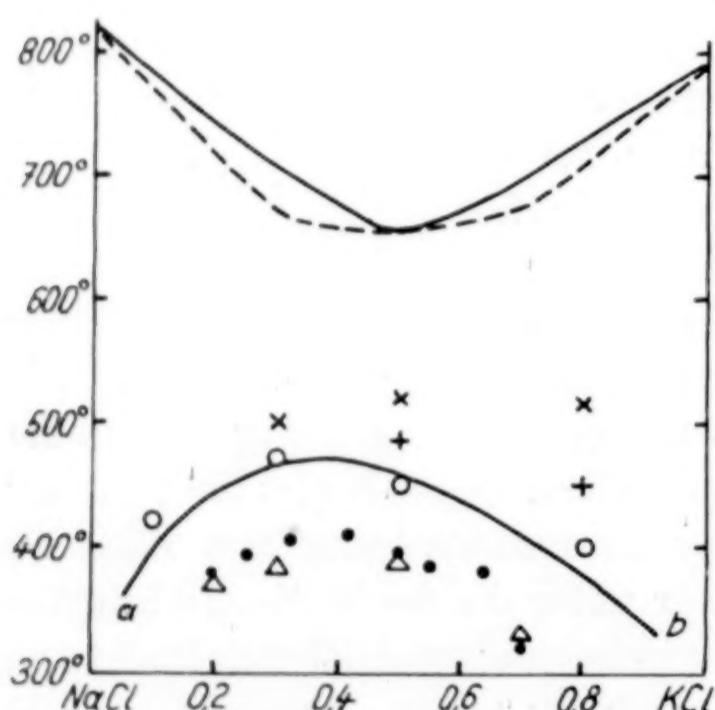


Fig. 2  
 ▲ Verzögerungen auf Abkühlungskurven  
 ● Verzögerungen auf Abkühlungskurven von  
 KURNAKOW  
 ○ Bei Abkühlung Beginn der Trübung  
 + Beim Erhitzen Beginn der Aufhellung  
 ✕ Beim Erhitzen Ende der Aufhellung

<sup>1)</sup> N. S. KURNAKOW u. S. F. ZEMCUZNYJ, Z. anorg. Chem. 52 (1907), 186.

durch Punkte angegeben. Die nach eigenen Versuchen auf den Abkühlungskurven der Mischungen mit 0,2, 0,3, 0,5, 0,7 Mol KCl gefundenen zweiten Verzögerungen, deren Temperaturen in der Figur durch kleine Dreiecke bezeichnet sind, liegen ziemlich dicht bei denen von Kurnakow und Zemczuznyj gefundenen.

Später hat R. NACKEN<sup>1)</sup> die Temperaturen der Entmischung für diese Mischkristalle bestimmt, indem er erstens für die aus der Schmelze entstandenen Mischkristalle diejenigen Temperaturen bestimmte, bis zu denen sie nach dem Abschrecken klar geblieben waren, und dann diejenigen Temperaturen, von denen an sie nach dem Abschrecken trübe waren. Diese Bestimmungen verfeinerte er noch durch folgendes Verfahren: Zum Nachweis der Homogenität der abgeschreckten Mischkristalle brachte er dieselben fein gepulvert in eine Flüssigkeit, deren Brechungskoeffizienten er änderte, bis die Grenzlinien zwischen Pulver und Flüssigkeit bei mikroskopischer Betrachtung verschwanden. Waren die Grenzlinien nicht zum Verschwinden zu bringen, so war das ein Zeichen der Inhomogenität der Mischkristalle.

Außerdem erhielt NACKEN feingepulverte Gemenge von KCl und NaCl mehrere Tage auf bestimmte Temperaturen und führte für diese Gemenge wiederum diese Homogenitätsprüfung aus. Die nach beiden Verfahren bestimmten Temperaturen liegen dicht an der in Fig. 2 gezeichneten Kurve *a b*.

Diese Beobachtungen von NACKEN wurden nach folgendem Verfahren kontrolliert: In einem flachen Rohr aus Supremaxglas wurden die Mischungen von KCl-NaCl im Kreuzofen zusammengeschmolzen, langsam abgekühlt und die Temperaturen des Trübwerdens beobachtet. Diese Temperaturen sind durch Kreise in der Fig. 3 angegeben. Sie schließen sich der NACKEN'schen Kurve gut an. Nachdem jene getrübten Mischungen auf Zimmertemperatur abgekühlt

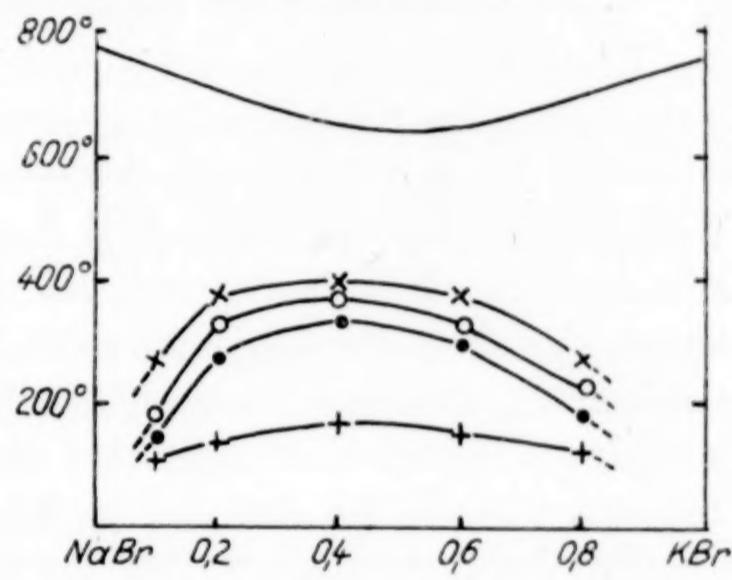


Fig. 3

- Bei Abkühlung Beginn der Trübung
- + Beim Erhitzen Beginn der Trübung
- Beim Erhitzen Beginn der Aufhellung
- × Beim Erhitzen Ende der Aufhellung

<sup>1)</sup> R. NACKEN, Sitzungsber. d. Berl. Akad. d. Wiss. 1 (1918), 192.

waren, wurden sie wieder erhitzt und ihre Aufhellung beobachtet. Die Temperatur des Beginns der Aufhellung ist in Fig. 2 durch stehende Kreuze kenntlich gemacht und die Temperaturen, bei der die Kristalle klar waren, durch liegende Kreuze. Eine abgeschreckte, bei 20° klare Mischung mit 0,6 Mol KCl begann, sich bei langsamem Erwärmen bei 370° zu trüben und bei 425° wieder aufzuheilen. An der Luft fingen die Mischkristalle bei 20° vor ihrer Entmischung an zu opaleszieren. Eine mit mittlerer Geschwindigkeit abgekühlte Mischung zeigte Opaleszenzerscheinung, die erst bei Anwesenheit von geringen Mengen Wasserdampf bei 20° in eine Trübung überging.

## 2. Die Entmischung in den Mischkristallreihen KBr-NaBr und KJ-NaJ

Diese beiden Salzpaare bilden wie KCl-NaCl bei der Kristallisation aus ihren Schmelzen eine lückenlose Mischkristallreihe. Während die Mischkristalle von KCl-NaCl bei der Abkühlung unter Wärmeentwicklung zerfallen, tritt eine solche bei der Abkühlung der Mischkristalle KBr-NaBr und KJ-NaJ nicht ein.<sup>1)</sup> Wohl aber trüben sich diese Mischkristalle nach längerem Lagern bei 20°.<sup>2)</sup> Zur Bestimmung des Temperaturintervales der Entmischung in diesen Mischkristallreihen muß man also die Temperatur des Beginns der Trübung und die des Beginns des Klarwerdens direkt bestimmen.

Um das Auftreten der Trübung möglichst deutlich zu erkennen, wurden die Salzmischungen in einem Röhrchen aus schwer schmelzbarem Glase zum Schmelzen gebracht, das Röhrchen dann zugeschmolzen und dasselbe im Verlaufe von 4 Stunden durch einen elektrischen Ofen geführt, so daß in seinem unteren Ende die Kristallisation begann und nach oben hin langsam fortschritt. Die bei der Abkühlung entstehenden Sprünge verliefen fast senkrecht zur Rohrachse, es hatte sich also ein Einkristallzylinder gebildet, dessen Achse angenähert parallel der Würfelkante verlief. Nach einem Tage trat bei 20° eine schwache Opaleszenzerscheinung in den Salzkristallen auf. In der Durchsicht erschienen die Salze schwach gelb, in der Aufsicht schwach bläulich. Diese Opaleszenz wird nicht durch Ausscheidung von eventuell gelöstem Glase bewirkt, sondern durch die Ausscheidung von Kristallfäden unter dem Einfluß des Wasserdampfes der Luft. Im Laufe von 3 Monaten wird bei 20° die Opaleszenz etwas deutlicher, aber eine eigentliche Trübung tritt noch nicht ein.

<sup>1)</sup> N. S. KURNAKOW u. S. F. ZEMCUZNYJ, Z. anorg. Chem. **52** (1907), 186.

<sup>2)</sup> S. ZEMCUZNYJ u. F. RAMBACH, Z. anorg. Chem. **65** (1909), 403.

Erst beim Erhitzen über eine gewisse Temperatur, die in den Figuren 3 und 4 durch stehende Kreuze gekennzeichnet ist, tritt in den Mischkristallen eine milchige Trübung auf. Bei weiterem Erhitzen beginnen die Mischkristalle bei denen durch Kreise gekennzeichneten Temperaturen sich wieder aufzuhellen, und bei den durch liegende Kreuze angegebenen Temperaturen werden sie vollständig klar. Bei der darauf folgenden Abkühlung ( $4^{\circ}$  pro Minute im Durchschnitt) tritt die Opaleszenz im Gegensatz zu der ersten Abkühlung der aus der Schmelze entstandenen Mischkristalle bei den durch Punkte angegebenen Temperaturen auf. Bei weiterer Abkühlung bleibt diese Opaleszenz erhalten, eine Trübung tritt nicht wieder auf.

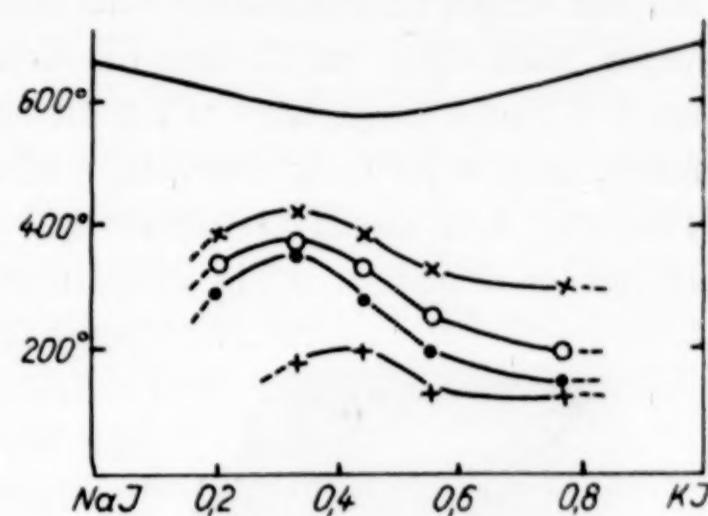


Fig. 4

- Bei Abkühlung Beginn der Trübung
- + Beim Erhitzen Beginn der Trübung
- Beim Erhitzen Beginn der Aufhellung
- × Beim Erhitzen Ende der Aufhellung

Tabelle 1

Mol-%	Beim Erhitzen			Bei Abkühlung Beginn der Opaleszenz in °
	Beginn der Trübung in °	Aufhellung in °	Ende der Aufhellung in °	
0,1 KBr . . . .	110	180	265	140
0,2 KBr . . . .	140	325	375	270
0,4 KBr . . . .	175	365	395	335
0,6 KBr . . . .	150	320	375	295
0,8 KBr . . . .	130	225	285	175
0,2 KJ . . . .	—	345	395	295
0,33 KJ . . . .	180	375	420	360
0,44 KJ . . . .	187	330	390	280
0,55 KJ . . . .	130	250	325	200
0,77 KJ . . . .	130	200	305	150

Diese Beobachtungen wurden in einem elektrischen Kreuzofen angestellt, der die Durchsicht der Röhrchen im Durchschnitt erlaubte. Das Thermoelement lag dicht am Röhrchen, nahe an der Beobachtungsstelle.

#### a) Der Einfluß von Feuchtigkeit auf die Entmischung

Eine wirkliche Entmischung verknüpft mit dem Auftreten einer starken Trübung wird durch sehr geringe Mengen von Feuchtigkeit

hervorgerufen. Schmilzt man die Mischungen mit je 0,5 Mol der beiden Komponenten der Chloride, Bromide oder Jodide von K auf Na auf einem Glasplättchen und bringt das Präparat in einen Exsikkator über  $P_2O_5$ , so bleiben die betreffenden Kristallschichten auch nach 6 Tagen noch klar, während sie an der Luft schon nach 3 Minuten undurchsichtig werden. Hierbei beobachtet man, daß die Trübung von der Oberfläche und den Sprüngen in die Kristallschichten dringt, was Fig. 5 bei seitlicher Beleuchtung und 40facher Vergrößerung wiedergibt.



Fig. 5

Die lineare Geschwindigkeit, mit der sich die Trübung in den klaren Kristallen fortsetzt, wurde bei  $20^\circ$  in folgender Weise gemessen. Die Mischungen beider Salze wurden in ein Glasröhrchen von 2 mm lichtem Durchmesser gebracht und in diesem geschmolzen, worauf das Röhrchen auf den inneren Durchmesser von 0,14 mm ausgezogen wurde. Nachdem in diesem Röhrchen das Salz abgekühlt war, wurde an einer Stelle, an der das Salz besonders rißfrei war, das Röhrchen durchgeschnitten. Als bald trübte sich das Salz an dieser Stelle, und die Trübung schritt mit einer nahezu stationären Geschwindigkeit in dem klaren Kristall vorwärts. Vor der starken Trübung bewegte sich in das Salz eine Schicht von 0,8 mm Dicke, welche schwächer getrübt war. Die lineare Geschwindigkeit der Umwandlungsfront, die eine Ebene senkrecht zur Glaswand bildete, nahm mit der Zeit ab, wie aus der Tabelle 2 zu ersehen ist. Wahrscheinlich, weil die am offenen Ende durch Zerfließen des Salzes sich bildende gesättigte Lösung nicht schnell genug in die Kapillaren zwischen den entmischten Kristallfäden dringt.

Tabelle 2

Zeit in Minuten	Entmischungsgeschwindigkeiten von	
	0,6 KBr + 0,4 NaBr mm/Min.	0,6 KJ + 0,4 NaJ mm/Min.
20	0,026	0,052
40	0,017	0,036
60	0,013	0,033
80	0,010	0,030

Wie erwähnt, bewegte sich die Grenze zwischen dem klaren und getrübten Kristall senkrecht zur Rohrachse, obwohl das Rohr von

wahrscheinlich regellos orientierten Kristalliten erfüllt war, da die Risse, die während der Abkühlung in der Salzmasse entstanden, in regelloser Orientierung sie durchsetzten. Da die Hauptbedingung für den Fortschritt der Entmischung die Gegenwart von Feuchtigkeit an der Entmischungsgrenze ist, so ist die zur Rohrachse senkrechte Lage der Grenze zwischen trübem und klarem Kristall verständlich. Die Erkennung der Struktur bei der Entmischung ist in einem Glasrohr nicht möglich. In einer Salzschicht mit 0,5 Mol KBr und 0,5 Mol NaBr, in der Teile des Salzes sich als Einkristalle ausgebildet hatten, worauf die Orientierung der Sprünge in der Schicht deuteten, schreitet die Trübung, wie erwähnt, von der Oberfläche und den Rißflächen aus vor und zwar aus den auseinandergesetzten Gründen. Man darf also daher nicht annehmen, daß die Richtungen senkrecht zur Würfelebene die der maximalen Entmischungsgeschwindigkeit sind. Der maximale Vektor der Entmischungsgeschwindigkeit kann daher nicht bestimmt werden. Auch konnte nur in einem Falle, nämlich in dünneren Kristallschichten einer Mischung von 0,4 Mol  $\text{KNO}_3$  und 0,6 Mol  $\text{NaNO}_3$  bei ungefähr  $150^\circ$  zwischen gekreuzten Nikols deutlich erkannt werden, daß die Grenze der Entmischung gezähnt war, daß also in diesem Falle aller Wahrscheinlichkeit nach Nadeln in den Mischkristall wachsen.

### 3. Die Entmischung in der Mischkristallreihe LiBr-NaBr

Bei der Untersuchung der Mischungen von LiBr-NaBr stellte G. KELLNER<sup>1)</sup> auf Grund von Abkühlungs- und Erhitzungskurven fest, daß LiBr und NaBr eine vollständige Mischkristallreihe bilden. Einen Zerfall der Mischkristalle konnte er weder thermisch noch bei mikroskopischer Untersuchung der sehr schwer herzustellenden Dünnschliffe beobachten.

Bei direkter Beobachtung der sich im Kreuzofen langsam abkühlenden Schmelzen konnte bei den Temperaturen und Konzentrationen, die in der Tabelle 3 und Fig. 6 angegeben sind; eine Trübung

Tabelle 3

Mol NaBr	Bei Abkühlung		Beim Erhitzen	
	Beginn der Trübung	Ende der Trübung in $^\circ$	Beginn der Aufhellung	Ende der Aufhellung in $^\circ$
0,32	195	145	175	240
0,40	210	155	202	265
0,48	190	130	185	240
0,53	190	—	—	150

<sup>1)</sup> G. KELLNER, Z. anorg. u. allg. Chem. 99 (1917), 144.

der Mischkristalle festgestellt werden. Bei den Mischungen mit 0,2 Mol und 0,6 Mol NaBr war keine Trübung zu erkennen, so daß das Entmischungsintervall zwischen den Konzentrationen 0,2 Mol und 0,6 Mol NaBr liegt.

Für die Konzentration des Maximums der Entmischung, nämlich 0,4 Mol NaBr, bei der ein mit der Entmischung verbundener

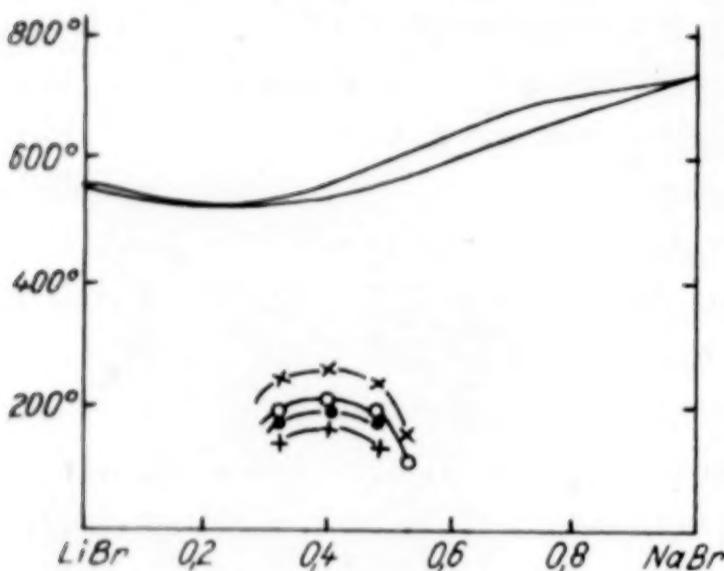


Fig. 6

- Bei Abkühlung Beginn der Trübung
- + Bei Abkühlung Ende der Trübung
- Beim Erhitzen Beginn der Aufhellung
- ✗ Beim Erhitzen Ende der Aufhellung

Denn hätte er die Salzmassen mit 0,3 Mol und 0,5 Mol NaBr verglichen mit denen höheren NaBr-Gehaltes, so hätte er erkennen müssen, daß jene bei 20° stärker getrübt waren als diese. Er berichtete von einem Zerspringen seiner Schmelzgläschchen bei etwa 150° und meinte hierin den Beginn einer Entmischung sehen zu können.

Nach den im Kreuzofen angestellten Beobachtungen findet also bei der Mischkristallreihe LiBr-NaBr von 200° ab zwischen den Mischungen von 0,2 Mol bis 0,6 Mol NaBr ein Zerfall der Mischkristalle statt.

#### 4. Die Entmischung in der Mischkristallreihe KCl-KJ

J. B. WRZESNEWSKY<sup>1)</sup> nahm für verschiedene Mischungen von KCl-KJ Abkühlungskurven auf, auf Grund deren er das Diagramm, Fig. 7, entwarf. Die zweiten Verzögerungen auf der Linie *a b* sind mit der Entmischung verknüpft.

<sup>1)</sup> J. B. WRZESNEWSKY, Z. anorg. Chem. 74 (1912), 95.

thermischer Effekt am größten sein müßte, ist von G. KELLNER keine Abkühlungskurve aufgenommen worden. Daß die Abkühlungskurven KELLNER's von 0,3 Mol und 0,5 Mol NaBr, bei deren Konzentration die Entmischung schon gering wird, keine Verzögerungen aufweisen, ist verständlich, ebenso daß KELLNER in den so schwierig herzustellenden Dünnschliffen die Entmischung nicht erkannte.

In plattgedrückten Glasröhrenchen, in denen die Salze zuerst zusammengeschmolzen waren und darauf langsam im Kreuzofen abkühlten, wurden die Temperaturen des Beginns der Trübung bestimmt. Dieselben sind im Diagramm, Fig. 8, durch Kreise bezeichnet. Die stehenden Kreuze bedeuten die Temperaturen des Endes der Trübung. Ebenso wurden die Temperaturen des Beginns der Aufhellung bestimmt. Sie sind als Punkte eingezeichnet, während die liegenden Kreuze die Temperaturen des Endes der Aufhellung angeben. In der Tabelle 4 sind die aufgezählten beobachteten Temperaturen zusammengestellt.

Tabelle 4

Mol KJ	Bei Abkühlung		Beim Erhitzen	
	Beginn der Trübung	Ende der Trübung in °	Beginn der Aufhellung	Ende der Aufhellung in °
0,1	530	465	490	590
0,2	570	515	550	600
0,3	600	555	550	605
0,5	530	500	520	560
0,7	455	430	445	515

Es wäre zu erwarten, daß die von WRZESNEWSKY angegebenen Temperaturen der Abkühlungsverzögerungen tiefer liegen als die Temperaturen des Beginns der Trübung, denn die Verzögerung der Abkühlung wird am stärksten sein bei der Temperatur, bei der die Ausscheidung am größten ist. Das trifft auch für die mittleren Mischungen zu. Aber bei den KCl- und KJ-reicherden Mischungen findet sich die entgegengesetzte Beziehung, obwohl gerade hier die Verzögerungen besonders klein sind und daher wohl kaum erkannt werden können.

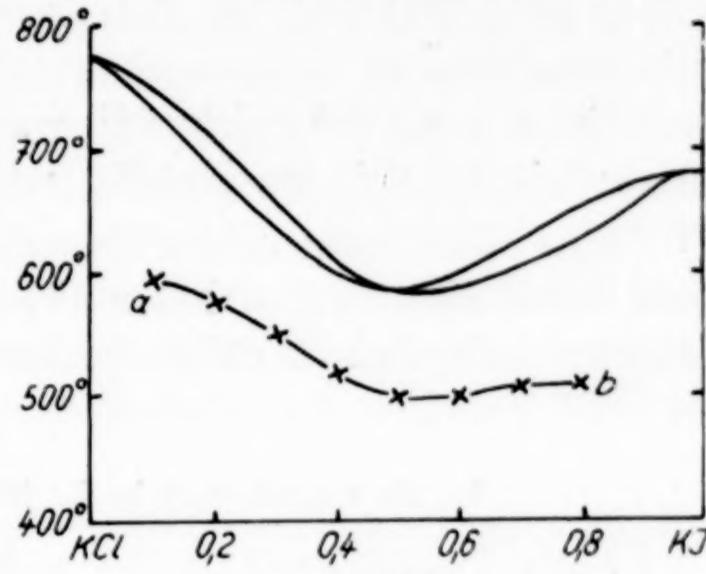


Fig. 7

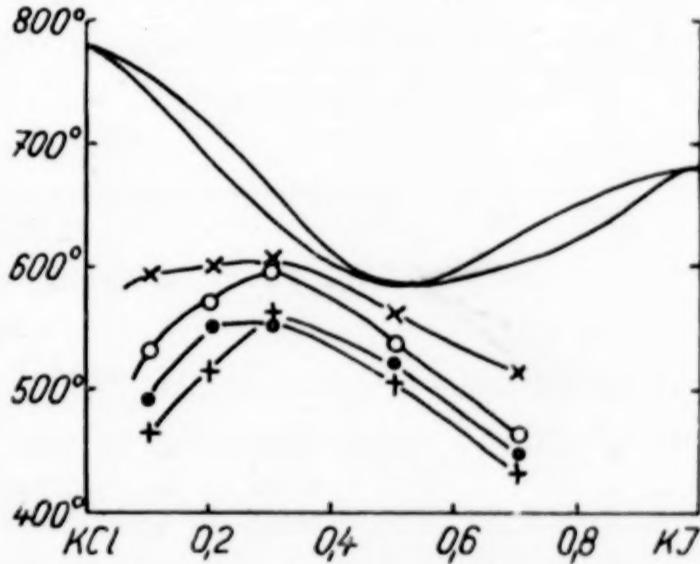


Fig. 8

- Bei Abkühlung Beginn der Trübung
- ⊕ Bei Abkühlung Ende der Trübung
- Beim Erhitzen Beginn der Aufhellung
- × Beim Erhitzen Ende der Aufhellung

Die Trübung in den Mischkristallen mit 0,5 Mol und 0,7 Mol KJ trat bei den in Tabelle 4 angegebenen Temperaturen nicht gleichmäßig auf. Während der Entmischung fingen die noch nicht entmischten Teile an zu opaleszieren. Bei den anderen Mischkristallen trat die Trübung viel gleichmäßiger auf, indem sich die ganze Kristallmasse mit der Zeit gleichmäßig verdunkelte.

Eine schnell abgekühlte Schmelze mit 0,5 Mol KJ und 0,5 Mol KCl trübte sich im Exsikkator nicht. Auch die Entmischung dieser Mischkristalle wird durch Wasserdampf erheblich beschleunigt.

### 5. Die Entmischung in der Mischkristallreihe KBr-KJ

Nach WRZESNEWSKY<sup>1)</sup> treten beim Abkühlen der Mischungen von KBr-KJ keine Verzögerungen auf, die auf einen etwaigen Zerfall der festen Lösung hinweisen könnten. Dagegen tritt im Laufe der Zeit an der Luft unter Trübung ein Zerfall der Mischkristalle ein, wie es ZEMCUZNYJ<sup>2)</sup> und WRZESNEWSKY durch Bestimmung der Differenz der Bildungswärme der abgeschreckten und der 6 Wochen bei 20° aufbewahrten Schmelze zeigten.

Die Mischkristalle, deren Zusammensetzung in Tabelle 5 angegeben ist, trübten sich im Kreuzofen bei langsamer Abkühlungsgeschwindigkeit (4° pro Minute) nicht, auch nicht im Exsikkator im Laufe von 3 Tagen, wohl aber langsam an der Feuchtigkeit enthaltenden Luft. Die entmischten Salzmassen mischten sich wieder bei den in Tabelle 5 angegebenen Temperaturen.

Tabelle 5

Mol KJ	Beim Erhitzen	
	Beginn der Aufhellung in °	Ende der Aufhellung in °
0,25	220	240
0,40	250	265
0,60	165	175

Die Geschwindigkeit der Entmischung bei 20° an der Luft, die in der Regel von den Spaltebenen ausging, betrug für eine Mischung von 0,6 Mol KJ und 0,4 Mol KBr im Durchschnitt 0,0045 mm/Minute.

<sup>1)</sup> J. B. WRZESNEWSKY, Z. anorg.-Chem. **74** (1912), 95.

<sup>2)</sup> S. ZEMCUZNYJ, Z. anorg. Chem. **65** (1909), 403.

### 6. Die Mischkristallreihe KCl-KBr

Die Mischungen von KCl und KBr kristallisierten aus der Schmelze in einer ununterbrochenen Reihe von Mischkristallen.<sup>1)</sup> Nach ZEMCUZNYJ und RAMBACH bleiben diese Mischkristalle bei langsamer Abkühlung klar, erst nach längerer Zeit sollen sie bei 20° trübe werden. Die Lösungswärme der klaren und getrübten Kristalle wurden von jenen Autoren etwas verschieden gefunden<sup>2)</sup>.

Da KCl-KBr aus ihren Lösungen in Wasser ebenfalls als eine lückenlose Mischkristallreihe kristallisieren<sup>3)</sup>, so sind jene Angaben von ZEMCUZNYJ und RAMBACH zweifelhaft und auch von anderen Autoren nicht bestätigt worden<sup>4)</sup>.

In der Tat konnte auch nach sechsmonatlichem Liegen an der Luft bei 20° für die Mischkristalle KCl-KBr mit 0,4 und 0,6 Mol KCl weder eine Opaleszenz noch ein Trübwerden festgestellt werden.

### 7. Das Zustandsdiagramm der Mischungen von $\text{KNO}_3$ und $\text{NaNO}_3$

CARVETH<sup>5)</sup> und später QUARTAROLI<sup>6)</sup> bestimmten die Temperatur des Beginns der Kristallisation für verschiedene Mischungen, und fanden, daß sie annähernd auf zwei Geraden liegen, die sich bei 0,5 Mol  $\text{KNO}_3$  oder 0,55 Mol  $\text{KNO}_3$  und einer Temperatur von 218° oder 220° schneiden. HISSINK<sup>7)</sup> bestimmte für zwei Schmelzen die Zusammensetzung der sich zuerst ausscheidenden Mischkristalle. Diese Zusammensetzungen der Mischkristalle sind im Diagramm, Fig. 9, durch die Buchstaben *a* kenntlich gemacht. Auf Grund dieser Feststellungen könnte in der

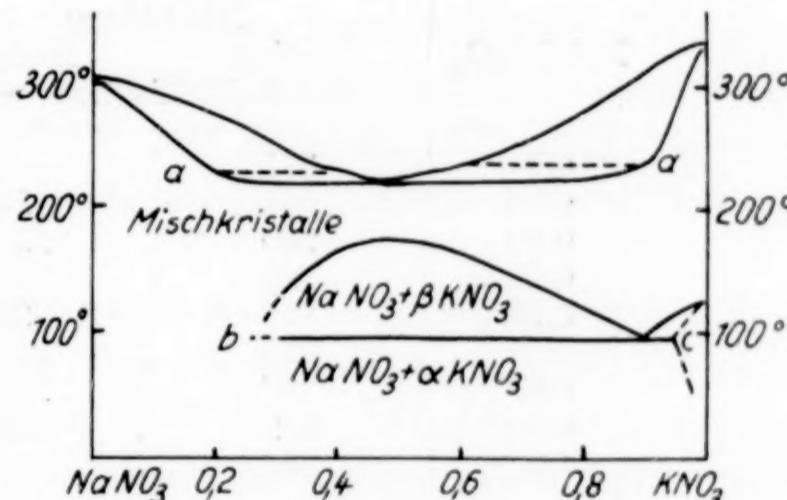


Fig. 9

<sup>1)</sup> O. RUFF u. W. PLATO, Z. phys. Chem. **58** (1907), 364; M. AMADORI u. G. PAMPANINI, Atti R. Accad. Lincei (5) **20** II (1911), 572; I. E. WRZESNEWSKY, Z. anorg. Chem. **74** (1912), 111.

<sup>2)</sup> S. ZEMCUZNYJ u. F. RAMBACH, Z. anorg. Chem. **65** (1909), 424.

<sup>3)</sup> A. FOCK, Z. Krist. **28** (1897), 337; G. TAMMANN u. W. KRINGS, Z. anorg. u. allg. Chem. **130** (1923), 244.

<sup>4)</sup> M. POPOFF, A. BUNDEL u. W. CHOLLER, Z. phys. Chem. **147** (1930), 302.

<sup>5)</sup> H. R. CARVETH, Journ. phys. Chem. **2** (1898), 209.

<sup>6)</sup> A. QUARTAROLI, Gazz. chimica **50** (1920), II, 64.

<sup>7)</sup> D. J. HISSINK, Z. phys. Chem. **32** (1900), 537.

Mischkristallreihe  $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3$  eine sehr erhebliche Mischungslücke auftreten.

Bei  $20^\circ$  sind die Kristalle des  $\text{NaNO}_3$  rhomboedrisch und die stabilen Kristalle des  $\text{KNO}_3$  rhombisch. Das  $\text{KNO}_3$  scheidet sich aus einer übersättigten Lösung anfangs in einer rhomboedrischen Form aus, deren Flächenwinkel von  $106^\circ 36'$  mit dem des  $\text{NaNO}_3$  von  $106^\circ 30'$  fast vollkommen übereinstimmt.<sup>1)</sup> Von der über  $127,9^\circ$  stabilen Form des  $\text{KNO}_3$  ist bekannt, daß sie hexagonal ist.<sup>2)</sup> Wäre diese Form identisch mit der zuerst aus der Lösung sich ausscheidenden und hexagonal-rhomboedrisch wie das  $\text{NaNO}_3$ , so bestände die Möglichkeit einer lückenlosen Mischkristallreihe von  $\text{KNO}_3$  und  $\text{NaNO}_3$  bei Temperaturen über  $127,9^\circ$ .

Zur Bestimmung des Zustandsdiagramms der  $\text{KNO}_3$ - und  $\text{NaNO}_3$ -Mischungen wurden eine Reihe von Abkühlungs- und Erhitzungskurven mit einem ungeschützten Pt-PtRh-Thermoelement, welches direkt in die Schmelze tauchte, aufgenommen. In der Tabelle 6 sind

Tabelle 6

Mol $\text{KNO}_3$	Abkühlung		Erhitzung Beginn des Schmelzens in $^\circ$
	Beginn der Kristallisation in $^\circ$	Ende	
0,0	311	—	—
0,30	251	223	225
0,40	230	225	225
0,55	225	225	223
0,65	243	222	224
0,70	253	225	225
0,85	295	227	227
0,90	312	237	237
1,0	337		

die Temperaturen des Beginns und die des Endes der Kristallisation aus den Abkühlungskurven und die des Beginns des Schmelzens aus den Erhitzungskurven angegeben. Die auf den Abkühlungskurven gefundenen Temperaturen stimmen mit denen von CARVETH bis auf  $\pm 2^\circ$  überein. Die Zusammensetzung der aus den von HISSINK untersuchten Schmelzen sich zuerst ausscheidenden Mischkristallen stimmt mit den aus dem Zustandsdiagramm zu entnehmenden, wie aus der Tabelle 7 zu sehen ist, überein.

<sup>1)</sup> M. FRANKENHEIM, Pogg. Ann. **92** (1854); J. W. RETGERS, Z. phys. Chem. **4** (1889), 593.

<sup>2)</sup> M. FRANKENHEIM, I. e.; F. MALLARD, Bull. soc. min. **5** (1882).

Tabelle 7

Zusammensetzung der Schmelze Mol KNO <sub>3</sub>	Zusammensetzung des sich aus der Schmelze zuerst abscheidenden Mischkristalls	
	Aus Diagramm	nach HISSINK
0,63	0,89 KNO <sub>3</sub>	0,88 KNO <sub>3</sub>
0,43	0,20 „	0,21 „

Die Abkühlungskurven der untersuchten Mischungen, außer denen von 0,4 und 0,55 Mol KNO<sub>3</sub>, zeigen ein deutliches Kristallisationsintervall. Eine eventuelle Mischungslücke, deren Grenzen HISSINK zu 0,24 Mol und 0,85 Mol KNO<sub>3</sub> angab, muß nach diesen Bestimmungen auf die Grenzen von 0,35 Mol und 0,6 Mol KNO<sub>3</sub> beschränkt werden.

Auf diesem Wege ist also die Entscheidung der Frage, ob KNO<sub>3</sub> und NaNO<sub>3</sub> eine lückenlose Mischkristallreihe bei der Ausscheidung aus der Schmelze bilden, oder ob eine Mischungslücke auftritt, nicht zu treffen. Um diese Frage auf anderem Wege zu entscheiden, wurden mikroskopische Beobachtungen der in einem Öfchen erhitzten, zwischen zwei Glasplättchen kristallisierenden Schmelzen ausgeführt. Das Gefüge der Mischungen zwischen 0,4 Mol bis 0,7 Mol KNO<sub>3</sub> bestand immer aus Kristalliten fast gleicher Größe (im Mittel 0,1 mm Durchmesser). Eine eutektische Struktur wurde in keinem Falle wahrgenommen. Außerdem trat eine deutliche Kornvergrößerung bei längerem Erhitzen der Präparate ein, welche bekanntlich in eutektischen Gemengen nicht auftritt.

Auf den Abkühlungskurven sind außer den Verzögerungen bei der Kristallisation bei tieferen Temperaturen noch je zwei kleinere thermische Effekte zu bemerken. Die ersten sind mit einem Trübwerden der Mischkristalle bei ihrer Abkühlung verknüpft. Die zweiten etwas stärker ausgeprägten Effekte sind der Umwandlung des KNO<sub>3</sub> bei 127,9° zuzuschreiben. Beim Erhitzen findet man ebenfalls zwei Verzögerungen, von denen die zweite mit der ersten Verzögerung auf der Abkühlungskurve übereinstimmt (Tabelle 8).

Tabelle 8

Mol KNO <sub>3</sub>	Thermische Effekte auf den		Temperaturen des Trübwerdens bei der Abkühlung in °	Temperaturen des beginnenden Zerfalls zwischen Glasplättchen in °
	Abkühlungs- kurven in °	Erhitzungs- kurven in °		
0,30	130	135	160	145
0,40	170	170	170	180
0,55	170	170	173	177
0,70	140	140	165	135
0,85	116	103	130	
0,90	105	110	110	
0,95			105	

Die erste Verzögerung auf den Erhitzungskurven stimmt mit der zweiten auf den Abkühlungskurven ebenfalls überein (Tabelle 9).

Tabelle 9

Mol KNO <sub>3</sub>	Temperaturen der Umwandlung bei der Abkühlung in °	beim Erhitzen in °	Beginn des Klar- werdens beim Erhitzen in °
0,30	90—75	95—110	110
0,40	97	105—115	120
0,55	98	107—112	105
0,70	88	105—117	100
0,85	85—70	106	110
0,90	105—99	105	87
0,95	111—105	110	115
0,975	116	120	
1,00	126		

Zwischen 0,4 Mol bis 0,7 Mol KNO<sub>3</sub> treten auf den Abkühlungskurven bei ungefähr 100° ausgeprägte Haltepunkte, bei den anderen Mischungen aber Verzögerungen auf, deren Intervalle in der Tabelle 9 angegeben sind. Diese Erscheinung scheint darauf zurückzuführen zu sein, daß in den Mischungen mit 0,4 bis 0,7 Mol KNO<sub>3</sub> die Entmischung sich fast vollständig vollzogen hat, bevor die Umwandlung des KNO<sub>3</sub> eintritt, während in den anderen Mischkristallen der Entmischungsvorgang noch nicht beendet ist, bevor die Umwandlung des KNO<sub>3</sub> eintritt. Bei den noch KNO<sub>3</sub>-reicherem Mischkristallen tritt die Entmischung erst ein, nachdem die Umwandlung eingesetzt hat.

Die Horizontale *b c* in Fig. 9 liegt bei der Umwandlungstemperatur des in den Konglomeraten nach der Entmischung vorhandenen  $\beta$ -KNO<sub>3</sub> in  $\alpha$ -KNO<sub>3</sub>.

Die Verzögerungen durch die Umwandlung des KNO<sub>3</sub> sind auf den Erhitzungskurven stärker ausgeprägt als auf den Abkühlungskurven. Besonders bei den Mischkristallen mit 0,9, 0,95 und 0,97 Mol KNO<sub>3</sub> tritt das deutlich hervor. Das bedeutet, daß bei fallender Temperatur die Entmischung nach der Umwandlung beginnt und daher die Verzögerung sich über ein Temperaturintervall erstreckt, während beim Erhitzen Anfang und Ende des Temperaturintervalls dichter zusammenfallen, wodurch die Verzögerung deutlicher wird.

Aus den flüssigen Mischungen von NaNO<sub>3</sub> und KNO<sub>3</sub> bildet sich also eine lückenlose Reihe von Mischkristallen. Eine Mischungslücke tritt auch in den Mischungen mittlerer Zusammensetzung, wie früher angenommen wurde, nicht auf. Die Gründe für die lückenlose Mischbarkeit sind folgende:

1. Ist nach der Kristallisation der Mischungen mittlerer Zusammensetzung mikroskopisch bei  $200^{\circ}$  ein Eutektikum nicht wahrzunehmen. Die Kristallitengröße ist hier von der der Komponenten nicht wesentlich verschieden.

2. Vergrößern sich die Kristallite beim Erhitzen auf  $200^{\circ}$ . Ein solches Anwachsen tritt bekanntlich in eutektischen Gemengen nicht ein.

3. Tritt bei der Abkühlung in dickeren Schichten der Mischkristalle eine Trübung ein, die in dünneren Schichten als Zerfall der größeren Kristallite in viele kleinere erkannt wurde. Dieser Zerfall, der einer Entmischung entspricht, könnte nicht eintreten, wenn nicht bei höheren Temperaturen eine lückenlose Mischkristallreihe vorläge.

4. Dieser Zerfall ist ein reversibler, da sich beim Erhitzen auf Temperaturen oberhalb der Entmischungskurve mit der Zeit die ursprünglichen großen Kristallite wieder zurückbilden. Die Entmischung der  $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ -Mischkristalle wird bestätigt durch das Auftreten der Umwandlung des  $\text{KNO}_3$ -reicherem Mischkristalls bei  $97^{\circ}$ .

#### a) Der Vorgang der Entmischung und seine lineare Geschwindigkeit

Schmilzt man zwischen zwei Glasplättchen die Mischungen von  $\text{KNO}_3$  und  $\text{NaNO}_3$  und drückt die Plättchen stark zusammen, so daß nur eine sehr dünne Schicht der Schmelze zwischen den Glasplättchen vorhanden ist, wenn die Kristallisation einsetzt, so beobachtet man bei  $20^{\circ}$  an den Rändern dieser Kristallschicht nach einigen Stunden eine Trübung, welche langsam in der Schicht zwischen den Glasplättchen fortschreitet. Diese Erscheinung tritt nicht ein, wenn die Präparate im Exsikkator aufbewahrt werden. Es ist also der sich an der Salzschicht kondensierende Wasserdampf, der die Entmischung veranlaßt.

Wenn die Entmischung sich bei  $20^{\circ}$  unter dem Einfluß von Wasserdampf vollzieht, so entstehen in dem getrübten Teile der aus der Schmelze mit 0,3, 0,55 und 0,7 Mol  $\text{KNO}_3$  entstandenen Kristalliten Fasern. Die Richtung dieser Fasern steht immer senkrecht auf ihrer glatten Fortbewegungsgrenze. Die im Anfang noch dickeren Fasern erscheinen zwischen gekreuzten Nikols farbig oder dunkel. Nach einem Tage zerfallen sie in eine feinere, körnige, undurchsichtige Masse.

Bei der Entmischung über  $100^\circ$  ist der Wasserdampf nicht mehr von Einfluß, und der Zerfall in der Regel etwas anders als bei  $20^\circ$ . Es bildet sich nicht mehr die faserige Zerfallsstruktur, sondern die Kristallite zerfallen in viele kleinere, unregelmäßig begrenzte Teile. Nur in der Mischung mit 0,4 Mol  $\text{KNO}_3$  wurde bei  $150^\circ$  deutlich ein nadelartiger Zerfall erkannt. Der Zerfall tritt besonders an den Rändern der Kristalliten ein.

In Fig. 10 sind die von der Fortbewegungsgrenze in der angegebenen Zahl von Stunden zurückgelegten Wege in Millimeter dargestellt. Wie man sieht, schwankt die Geschwindigkeit, mit der der Zerfall fortschreitet, mit der Zeit recht erheblich. Am größten ist die Geschwindigkeit für die Mischung 0,4 Mol  $\text{KNO}_3$ . Für diese

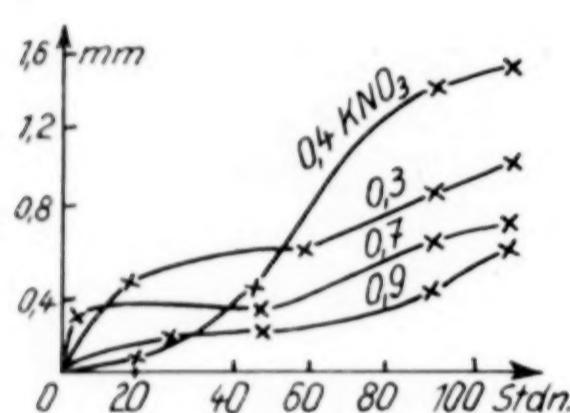


Fig. 10

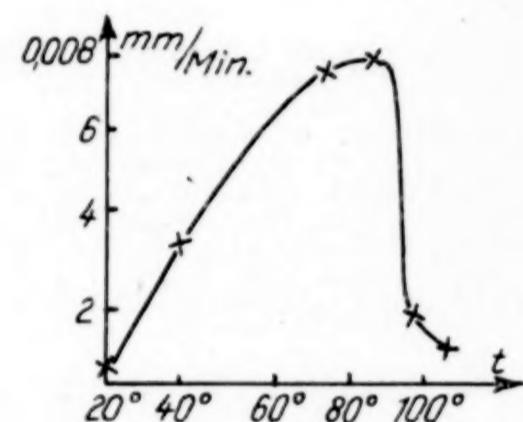


Fig. 11

Mischung wurde die Entmischungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur an demselben Präparat bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Die Geschwindigkeit mm/Minute wächst zuerst mit der Temperatur an und nimmt von  $90^\circ$  an stark ab (Fig. 11), weil hier das Wasser der gesättigten Salzlösung zwischen den Fasern verdampft und dadurch wie im Exsikkator Lösungsschichten die Entmischung nicht mehr beschleunigen. Über  $105^\circ$  konnte die Geschwindigkeit der Verschiebung der bis dahin glatten Zerfallsfront nicht mehr verfolgt werden, weil die Grenze eine ganz unregelmäßige Linie wurde.

#### 8. Kalium- und Natriummetaphosphat

Natriummetaphosphat kann bekanntlich auch in größeren Mengen leicht in den Glaszustand überführt werden, während das Kaliummetaphosphat nur in sehr kleinen Mengen bei schnellem Abschrecken in dünnen Glasschichten erhalten werden kann.

Beim Wiedererhitzen des glasigen Natriummetaphosphats tritt Kristallisation ein, die sich bei über  $350^\circ$  unter Bildung ziemlich-

großer Kristallite mit sehr geringer Volumenänderung vollzieht. Aus ihrer Lösung kristallisiert das sogenannte Trimetaphosphat  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Die Konstitution des glasigen Natriummetaphosphats ist nicht vollständig aufgeklärt. Doch ist es wahrscheinlich, daß in ihm mehrere Molekülarten enthalten sind, unter ihnen wahrscheinlich auch die des Natriumhexametaphosphats.

Das kristallisierte Kaliummetaphosphat gibt bekanntlich<sup>1)</sup> beim Behandeln mit einer Lösung von NaCl bei 20° ein nicht kristallines Salz von der Formel  $\text{K}_2(\text{Na}_4(\text{PO}_3)_6)$ , dessen verdünnte Lösung hochviskos ist.

Da die Säuren des sogenannten Kalium- und Natriummetaphosphats so sehr verschieden sind, so ist eine Mischbarkeit im festen Zustande nicht zu erwarten.

Die beiden Salze sind Salze verschiedener Säuren, die in ihren Schmelzen durch doppelte Umsetzung vier Salze geben können. Infolgedessen lag die Wahrscheinlichkeit vor, daß die Kristallisation aus den Schmelzen der beiden Salze nicht wie in einer binären Schmelze verlaufen würde, sondern in viel komplizierterer Weise. Es hat sich aber herausgestellt, daß diese Kristallisation so verläuft wie aus binären Mischungen. Hieraus ist zu schließen, daß auch in der Schmelze das gesamte Kalium an den einen Säurerest und das Natrium an den anderen gebunden sind. Es ist ein weiteres Beispiel für die von A. BERGMANN<sup>2)</sup> gefundenen Fälle, bei denen in den Schmelzen keine doppelte Umsetzung stattfindet, sondern die Mischungen der beiden Salzpaare, bei denen eine doppelte Umsetzung möglich ist wie die von  $\text{AgNO}_3-\text{HgJ}$  oder  $\text{TlNO}_3-\text{HgCl}$  und anderen, sich wie binäre Mischungen verhalten.

Die Abkühlungs- und Erhitzungskurven wurden in Porzellanschmelzen mit einer durchschnittlichen Salzmenge von 7,4 g aufgenommen. Die Abkühlungsgeschwindigkeit betrug im Mittel 21° pro Minute und die der Erhitzung 27° pro Minute. Ein geeichtetes, ungeschütztes Pt-PtRh-Thermoelement befand sich immer an derselben Stelle der Schmelze.

Auf der Abkühlungskurve des Kaliummetaphosphats trat die Kristallisation nach einer Unterkühlung um 5° ein, und die Temperatur stieg auf 806°. Auf der Erhitzungskurve lag der Haltepunkt bei 810°.

<sup>1)</sup> G. TAMMANN, Journ. prakt. Chem. **45** (1892), 437.

<sup>2)</sup> A. BERGMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. **157** (1926), 83.

Da die Kristallisations- und Schmelzgeschwindigkeit der Natriummetaphosphatkristalle sehr gering sind (bei 535° 0,14 mm/Min.), so findet man zwischen den Haltepunkten auf den Abkühlungskurven der hochviskosen Masse bei 495° und den auf den Erhitzungskurven bei 650° eine sehr große Differenz. Zur genaueren Feststellung des Schmelzpunktes wurden in einem flachgedrückten Röhrchen aus Supremaxglas zuerst Natriummetaphosphatkristalle erzeugt, darauf die Temperatur langsam gesteigert und beobachtet, daß die Kristalle bei 610° schmolzen, beim Abkühlen konnte festgestellt werden, daß sie bei 600° wuchsen. Der Schmelzpunkt liegt also bei 605°.

Auf den Abkühlungskurven der Mischungen von Kalium- und Natriummetaphosphat findet sich nur eine Verzögerung, deren Temperaturen in Tabelle 10 und Fig. 12 angegeben sind. Auf den

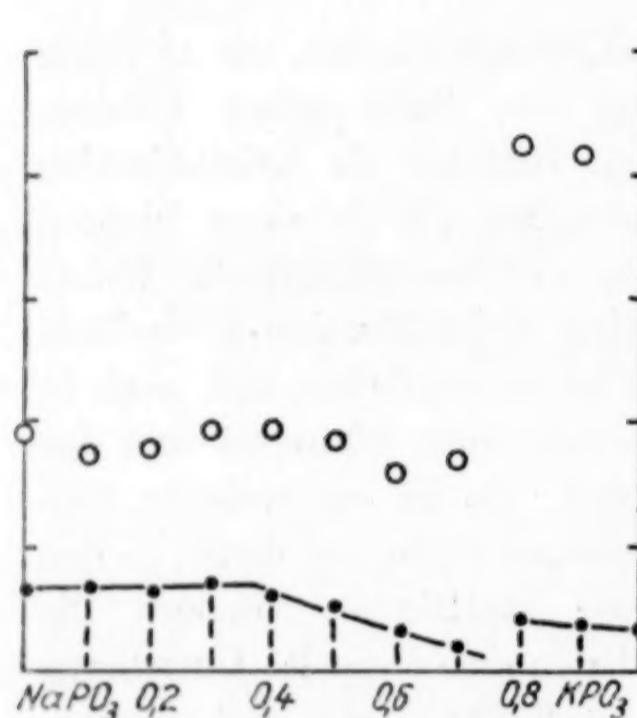


Fig. 12. Diagramm aus Abkühlungskurven

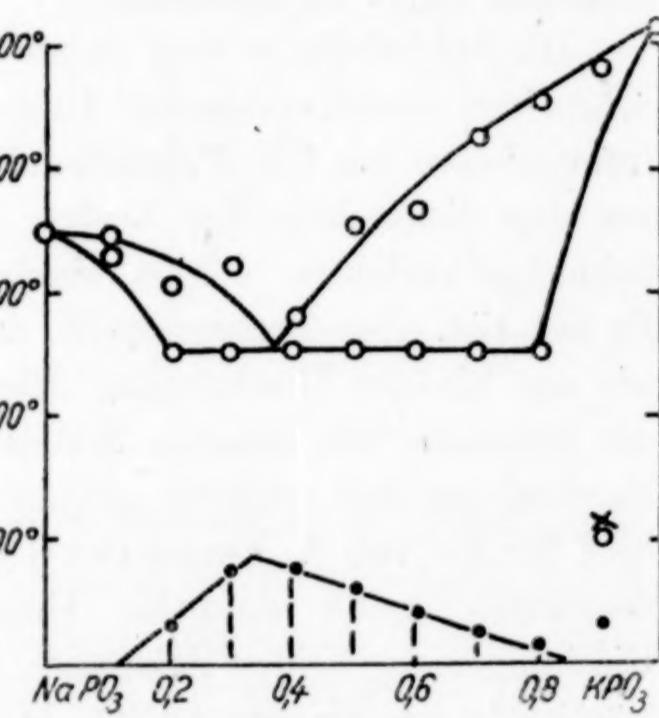


Fig. 13. Diagramm aus Erhitzungskurven

Erhitzungskurven findet sich zuerst eine haltepunktähnliche und dann eine geringere Verzögerung, deren Temperaturen in Fig. 13 und Tabelle 11 ebenfalls angegeben sind.

Bei der Abkühlung der Schmelzen zwischen 1,0 und 0,8 Mol KPO<sub>3</sub> kristallisieren über 700° Mischkristalle aus den unterkühlten Schmelzen. Die hierbei auftretenden Zeitdauern der Verzögerung wachsen mit abnehmendem KPO<sub>3</sub>-Gehalt etwas an. In den Schmelzen mit 0,7 bis 0,4 Mol KPO<sub>3</sub> wachsen die Haltezeiten der Verzögerungen linear mit dem NaPO<sub>3</sub>-Gehalt an. Daher ist anzunehmen, daß bei 485° nur NaPO<sub>3</sub> kristallisiert, und das in den Schmelzen enthaltende KPO<sub>3</sub> bei höheren Temperaturen in einem weiten Temperaturintervall

sich ausgeschieden hat. Von 0,4 bis 0,0 Mol KPO<sub>3</sub> ist die Zeitdauer der Verzögerungen unabhängig vom NaPO<sub>3</sub>-Gehalt, wahrscheinlich, weil beide Salze gleichzeitig kristallisieren.

Tabelle 10

Mol KPO <sub>3</sub>	Temperaturen der Verzögerung beim Abkühlen in °
0,0	495
0,1	475
0,2	480
0,3	495
0,4	495
0,5	485
0,6	455
0,7	465
0,8	720
0,9	715
1,0	806

Tabelle 11

Mol KPO <sub>3</sub>	Temperatur der 1. Verzögerung	Temperatur der 2. Verzögerung beim Erhitzen in °
0,0	650	
0,1	630	640
0,2	550	605
0,3	550	620
0,4	550	575
0,5	550	650
0,6	550	665
0,7	545	725
0,8	545	755
0,9	715	775
1,0	810	

Kühlt man die Schmelzen von 0,2 bis 0,8 Mol KPO<sub>3</sub> unter 400° ab und erhitzt sie dann wieder, so platzen bei etwa 410° die Porzellanröhren, obwohl die beiden Komponenten unter Volumenverkleinerung kristallisieren.

Nach dem Abschrecken durch Eingießen der auf 800° erhitzten Schmelzen in einen kalten Platintiegel wurden die Schmelzen mit 0,1 bis 0,4 Mol KPO<sub>3</sub> klare Gläser, die Schmelzen mit 0,4, 0,5 und 0,6 Mol KPO<sub>3</sub> waren wolkig getrübt und die mit mehr als 0,6 Mol KPO<sub>3</sub> eine porzellanartige Masse.

Über 10%iger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zerflossen die NaPO<sub>3</sub>-reichen Schmelzen ziemlich schnell und die weniger als 0,4 Mol NaPO<sub>3</sub> enthielten, wurden nur klebrig. Die abgeschreckten Schmelzen enthielten also NaPO<sub>3</sub> als Glas, denn nur das glasartige NaPO<sub>3</sub> zerfließt über 10%iger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, während das KPO<sub>3</sub> trocken bleibt.

KPO<sub>3</sub> und NaPO<sub>3</sub> sind also im Kristallzustand nur wenig löslich ineinander. Immerhin vermag kristallisiertes KPO<sub>3</sub> etwa 0,2 Mol NaPO<sub>3</sub> und kristallisiertes NaPO<sub>3</sub> 0,2 Mol KPO<sub>3</sub> zu lösen.

Die Entmischung konnte auch in den Mischkristallen mit 0,9 KPO<sub>3</sub> nachgewiesen werden. Bei langsamer Abkühlung tritt die Trübung bei 406° ein, beim Wiedererwärmen beginnt eine schwache Aufhellung bei 330° und bei 410° werden die Kristalle klar.

### 9. Die Entmischung in K- und Na-haltigen Feldspaten

Die Entmischung in den Mischkristallen der K- und Na-Salze ist eine sehr allgemeine Erscheinung.<sup>1)</sup> Auch in den Na- und K-haltigen Feldspaten tritt sie auf, obwohl in ihnen auf ein K-Atom etwa zwölf fremde Atome kommen.

Da die innere Diffusion in sauren Silikaten erst bei Temperaturen nicht weit von der des Schmelzbeginns merklich wird, so kann das Homogenwerden des Perthsits erst bei sehr hohen Temperaturen erfolgen. Röntgenographisch konnte festgestellt werden<sup>2)</sup>, daß beim Erhitzen die Homogenisierung erst bei 1100° eintritt und daß die Entmischung bei langsamer Abkühlung wieder auftritt.

Eine eingehende mikroskopische Untersuchung lehrte, daß die Entmischung besonders von den Spaltflächen und Rissen ausgeht<sup>3)</sup>, ähnlich wie sie sich unter dem Einfluß von Wasserdampf bei 20° in den Mischkristallen der K- und Na-Halogeniden vollzieht.

Die Tatsache, daß die perthitische Entmischung besonders von den Spaltflächen und Rissen ausgeht, weist auf die Wirkung des Wasserdampfes hin, denn wenn sie in Abwesenheit von Wasserdampf bei sehr hohen Temperaturen eingetreten wäre, so müßte sie homogen in den Kristalliten verteilt sein.

### 10. Das Auftreten der Opaleszenz vor der Entmischung

Die in folgender Tabelle angegebenen Mischkristalle bleiben beim Abschrecken klar und werden bis auf die KBr-KJ-Mischungen bei langsamer Abkühlung trübe.

Tabelle 12

Mischkristalle	Opaleszenz bei den Konzentrationen
NaCl-KCl	0,5; 0,6 Mol KCl bei erhöhter Temperatur und 20°
NaBr-K Br	0,2; 0,6; 0,8 Mol KBr bei erhöhter Temperatur und 20°
NaJ-KJ	0,4 Mol KJ bei erhöhter Temperatur und 20°
NaNO <sub>3</sub> -KNO <sub>3</sub>	0,55 Mol KNO <sub>3</sub> bei 20°
KCl-KJ	0,5 Mol KJ bei 530° 0,7 „ „ „ 455°
KBr-KJ	0,4; 0,6 Mol KJ bei 20°

<sup>1)</sup> W. TRUTHE, Z. anorg. Chem. 76 (1912), 135.

<sup>2)</sup> S. KOZU u. Y. ENDO, Sci. Rep. Lendai (3) 1 (1921), 1; W. EITEL, Physikalische Chemie der Silikate, Leipzig 1930, 336, wo die umfangreiche Literatur der perthitischen Entmischung zu finden ist.

<sup>3)</sup> E. BAIER, Z. Krist. 73 (1930), 465.

Bei einer mittleren Abkühlungsgeschwindigkeit der Mischkristalle von KCl-KJ kann man zwischen den getrübten Partien Opaleszenz beobachten bei 530—450°.

Wenn die Mischkristalle der vier ersten Salzpaare mit mittlerer Geschwindigkeit abgekühlt werden, so tritt bei erhöhter Temperatur eine Opaleszenz auf. Eine Trübung in ihnen tritt aber erst unter dem Einfluß von Feuchtigkeit bei 20° auf. Auch die abgeschreckten, klar gebliebenen Mischkristalle fangen bei 20° vor ihrer Trübung an zu opaleszieren.

Wenn die Mischkristalle von KCl-NaCl mit 0,5 Mol KCl in einem Rohr mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> eingeschlossen werden, darauf geschmolzen und nach ihrer Kristallisation abgeschreckt werden, so bleiben sie mindestens einen Monat klar.

Bei langsamer Abkühlung trüben sie sich aber bei 410°. Bei mittlerer Abkühlungsgeschwindigkeit tritt die Opaleszenz bei erhöhter Temperatur auf, welche bei 20° auch im Laufe von einem Monat nicht in eine Trübung umschlägt. Erwärmst man das Röhrchen auf 260°, so tritt die Trübung ein. Es ist also möglich, den Zustand der Opaleszenz unter Feuchtigkeitsabschluß dauernd zu erhalten.

Die Mischkristalle von KBr-KJ trüben sich weder bei schneller noch langsamer Abkühlung. Mit der Zeit entstehen bei 20° an der Luft auf ihren Oberflächen getrübte Quadrate, um den Rand dieser Quadrate tritt in Durchsicht eine gelbe Färbung auf.

Zusammenfassend kann man also sagen, daß der Zustand der Opaleszenz bei allen aufgezählten Mischkristallen bei erhöhter Temperatur auftreten kann, daß er bei Abwesenheit von Feuchtigkeit mindestens bei den Chloriden, Bromiden und Jodiden von Na und K dauernd erhalten werden kann.

In Analogie mit dem Auftreten der Opaleszenz vor der Trübung binärer Flüssigkeitsmischungen in der Nähe ihrer kritischen Konzentration bei Temperaturen dicht oberhalb der Löslichkeitskurve, ist auch bei der Entmischung von Mischkristallen vor Auftreten ihrer Trübung eine Opaleszenz zu verzeichnen. In binären Flüssigkeitsmischungen ist die Opaleszenzerscheinung auf die Anhäufung von Molekülen derselben Art zurückgeführt worden, welche der Bildung der neuen flüssigen Phase bei der Ausscheidung in Tröpfchen vorausgeht. Sie kann aber auch durch sehr fein verteilte kleinste Teilchen der neuen Phase verursacht werden.<sup>1)</sup> Ob die Opaleszenz

<sup>1)</sup> V. ROTHMUND, Z. phys. Chem. 63 (1908), 54.

durch Sammlung von Molekülen einer Art oder durch die Bildung einer sehr fein verteilten neuen Phase bedingt ist, darüber zu streiten hat keinen Sinn, da der Bildung der neuen Phase eine Sammlung von Molekülen gleicher Art vorausgehen muß.

In ganz analoger Weise kann die bei erhöhter Temperatur ein-tretende Opaleszenzerscheinung in Mischkristallen auf eine Samm-lung der Moleküle der einen Art — im speziellen Fall — der K-Ionen auf bestimmten Gittergeraden zurückgeföhrt werden. Eine solche Sammlung wäre hinreichend, um durch Änderung des Brechungs-koeffizienten auf jenen Gittergeraden die beobachtete Opaleszenz-erscheinung zu erklären, da für das Auftreten der Opaleszenz die Ungleichheit des Brechungskoeffizienten an verschiedenen Stellen des Mediums eine hinreichende Bedingung ist.

Die Sammlung der Moleküle einer Art auf bestimmten Gitter-geraden kann aber nur auftreten bei erhöhter Temperatur, bei Tem-peraturen, bei denen ein Platzwechsel im Gitter stattfindet.

Wenn die Opaleszenz erst bei  $20^{\circ}$  unter dem Einfluß der Feuchtig-keit eintritt, wie in den Mischkristallen KBr-KJ und den ab-abgeschreckten Mischkristallen von NaCl-KCl, NaBr-KBr, NaJ-KJ und  $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ , so ist ihre Ursache natürlich nicht mehr in der Sammlung der entsprechenden Kationen zu suchen, sondern in der Bildung einer sehr fein verteilten neuen Phase, die aber nur in Gegen-wart von Wasserdampf vor sich geht. Bei Gegenwart von Wasser-dampf bilden sich Schichten gesättigter Lösung, welche den Zerfall der Mischkristalle vermitteln.

### **II. Die Temperatur der Entmischung und die des Zusammenbackens**

Erhitzt man Salzpulver, die durch einen Rührer, der mit mög-lichst kleiner Kraft läuft, bewegt werden, so bleibt beim gleich-mäßigen Erhitzen des Salzpulvers der Rührer bei einer bestimmten Temperatur stehen. Bei dieser Temperatur beginnt das Zusam-menbacken, bestehend in einer Vereinigung der Salzkörner.<sup>1)</sup> Hierzu ist eine bestimmte Platzwechselzahl der Salzmoleküle notwendig. Diese Platzwechselzahl ist eine Funktion der Temperatur. Verschiedene Vorgänge, wie die des Zusammenbackens, des Sichsammelns der Atome einer Art in einem Mischkristall und die Bildung einer neuen Kristallart werden verschiedene Platzwechselzahlen beanspruchen, also bei verschiedenen Temperaturen merklich werden.

<sup>1)</sup> G. TAMMANN u. Q. MANSURI, Z. anorg. u. allg. Chem. **126** (1923), 119.

Ein Teil der Gleichgewichtskurven, auf denen die Entmischung und die Wiedermischung beim Erhitzen eintritt, liegen bei Temperaturen, bei denen das Zusammenbacken stattfindet. Ein anderer Teil liegt auch unterhalb dieser Temperaturen, woraus zu schließen ist, daß die Sammlung und Ausscheidung auch bei erheblich kleinerer Platzwechselzahl merklich wird als bei der des Zusammenbackens.

In der folgenden Tabelle 13 sind aus den absoluten Schmelzpunkten  $T_s$  die Temperaturen  $t_z$  nach der Gleichung

$$t_z = 0,57 T_s - 273$$

berechnet. Oberhalb der Geraden, welche durch die Temperaturen  $t_{zA}$  und  $t_{zB}$  geht, findet wahrscheinlich das Zusammenbacken der Mischkristalle statt. Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß für die Salzpaare 1, 2, 8, 9 die Gleichgewichtskurve im Temperaturgebiet des Zusammenbackens verläuft. Bei den Salzpaaren 3, 4, 5 schneidet die Gleichgewichtskurve jene Gerade, und nur bei den Salzpaaren 6, 7 liegt die Gleichgewichtskurve unter jener Geraden.

Tabelle 13

	<i>A</i>	<i>B</i>	$t_s$ <i>A</i> in °	$t_s$ <i>B</i> in °	$t_z$ <i>A</i> in °	$t_z$ <i>B</i> in °	Lage der Gleichgewichts- kurve in °	$t_a$ in °
1	KJ	KCl	680	778	270	326	465; 600; 530	—
2	NaCl	KCl	800	778	339	326	350; 470; 325	270
3	NaBr	KBr	749	740	310	304	180; 370; 220	110; 170; 125
4	NaCl	LiCl	800	806	339	228	300; 314; 294	—
5	NaJ	KJ	664	680	261	270	340; 380; 200	180; 200; 120
6	NaBr	LiBr	749	552	310	197	100; 210; 195	—
7	KJ	KBr	680	740	270	304	165; 250; 220	—
8	NaCN	KCN	562	620	203	236	259; 263; 260	—
9	NaBO <sub>2</sub>	KBO <sub>2</sub>	966	947	433	422	529; 553; 522	—

Beim Wiedererhitzen der abgeschreckten Mischkristalle liegt aber die Temperatur  $t_a$  der beginnenden Trübung in allen Fällen unterhalb denen des Zusammenbackens.

## 12. Die Abhängigkeit der Mischbarkeit von den relativen Gitterparameterdifferenzen

In der folgenden Tabelle sind die Salzpaare nach ihren relativen Gitterparameterdifferenzen geordnet.

$$\Delta a = \frac{d_A - d_B}{a_A + a_B} \cdot 2, \text{ wo } a_A \text{ und } a_B \text{ die Parameter der beiden Komponenten bedeuten.}$$

ponenten bedeuten. Wenn die beiden Komponenten bei der Kristallisation aus der Schmelze eine lückenlose Mischkristallreihe bilden,

so ist das durch das Zeichen  $\sim K$ , und wenn sie eine Mischungslücke bilden, durch das Zeichen M.-L. kenntlich gemacht. In der folgenden Spalte sind auch die Grenzen der Mischungslücken bei der eutektischen Temperatur angegeben, soweit sie bekannt sind. Unter  $t_{\text{Min.}} - t_{\text{Entm.}}$  ist angegeben die Differenz der Temperatur des Minimums der Schmelzkurve und der höchsten Temperatur der Entmischung. Unter  $\Delta t$  ist angegeben die maximale Differenz zwischen der Geraden, welche die beiden Schmelzpunkte verbindet, und der Schmelzkurve.<sup>1)</sup> Schließlich ist in der letzten Spalte angegeben, ob die beiden Komponenten aus ihren Lösungen in Wasser bei 20° Mischkristalle bilden oder ob sie in fast reinem Zustande auskristallisieren.

Wenn die relative Parameterdifferenz  $\Delta a$  kleiner als 0,115 ist, so kristallisieren die beiden Salze als lückenlose Mischkristallreihen aus ihren Schmelzen. Wenn sie zwischen 0,135 und 0,144 liegt, so entsteht eine Mischungslücke, die sich mit wachsendem  $\Delta a$  schnell vergrößert, und von dem Werte 0,148 an ist die Mischarkeit im festen Zustande eine nur sehr geringe. Die Löslichkeitskurven der zwei festen Salze in Abhängigkeit von der Temperatur sind hier nicht wie bei Metallen festgelegt worden.

Tabelle 14

Salzpaar	$\Delta \alpha$ Angström	Misch- barkeit	Entmischung	$t_{\text{Min.}} - t_{\text{Entm.}}$	$\Delta t$	Mischungs- lücke aus Lö- sungen bei 20°
KCl RbCl	0,047	$\sim K$	keine		13	$\sim K$
KBr KCl	0,047	$\sim K$	"		19	$\sim K$
NaBr NaCl	0,054	$\sim K$	an Luft		37	0,26–0,9 NaCl
KJ KBr	0,069	$\sim K$	"	390	50	nicht bekannt
NaBr LiBr	0,078	$\sim K$	0,3–0,5 NaBr	320		
NaJ NaBr	0,084	$\sim K$	nicht bekannt		63	M.-L.
KJ NaJ	0,087	$\sim K$	0,0–1,0	220	90	nicht bekannt
NaCl LiCl	0,097	$\sim K$	0,0–1,0	238	115	M.-L.
KBr NaBr	0,102	$\sim K$	0,0–1,0	290	125	M.-L.
KCl NaCl	0,1075	$\sim K$	0,0–1,0	190	145	M.-L.
KJ KCl	0,115	$\sim K$	0,0–1,0	0	150	nicht bekannt
NaJ NaCl	0,135	M.-L.	0,25–0,76 NaJ			"
KF NaF	0,144	M.-L.	0,3–0,88 KF			"
RbCl NaCl	0,148	M.-L.	0,0–1,0			"
KCl KF	0,158	M.-L.	0,0–1,0			"
LiBr KBr	0,179	M.-L.	0,0–1,0			"
NaCl NaF	0,194	M.-L.	0,0–1,0			"
KBr KF	0,208	M.-L.	0,0–1,0			"
LiCl KCl	0,220	M.-L.	0,0–1,0			M.-L.
NaBr NaF	0,249	M.-L.	nicht bekannt			nicht bekannt
LiCl RbCl	0,250	M.-L.	0,0–1,0			"
KJ KF	0,277	M.-L.	nicht bekannt			"
CsCl NaCl	0,309	M.-L.	0,0–1,0			"
NaJ NaF	0,328	M.-L.	nicht bekannt			"

<sup>1)</sup> E. I. CUY, Z. anorg. u. allg. Chem. 128 (1925), 64.

Anmerkung. CsCl und RbCl, CsCl und KCl sollen nach ZEMCZU-ZNYJ und RAMBACH bei der Kristallisation aus ihren flüssigen Mischungen lückenlose Reihen von Mischkristallen bilden. Dem CsCl kommt aber das raumzentrierte Gitter zu, während KCl und RbCl im flächenzentrierten Gitter kristallisieren. Danach zu urteilen wären Mischungslücken in beiden Mischkristallreihen zu erwarten. Da aber das CsCl bei  $451^{\circ}$  einen Umwandlungspunkt hat, so wäre es möglich, daß bei Temperaturen über  $451^{\circ}$  auch dem CsCl ein flächenzentriertes Gitter zukommt, dann wäre die lückenlose Mischarkeit des CsCl mit KCl und RbCl möglich.

Betreffs der Entmischung der Mischkristalle ist zu sagen, daß, wenn der  $\Delta a$ -Wert 0,047 beträgt, eine Entmischung nicht stattfindet, daß aber schon von einem Werte 0,054 an die Entmischung beginnt.

Die aus der Schmelze entstandenen Mischkristalle, die sich nicht entmischen, kristallisieren auch aus ihren Lösungen in Wasser als lückenlose Mischkristallreihen, während alle anderen entsprechend ihrem Zerfall unter dem Einfluß von Wasserdampf auch aus den Lösungen sich nicht als lückenlose Mischkristalle ausscheiden, sondern als fast reine Komponenten kristallisieren.<sup>1)</sup>

Schließlich ist aus den Differenzen  $t_{\text{Min.}} - t_{\text{Entm.}}$  zu ersehen, daß je größer die relative Parameterdifferenz  $\Delta a$  ist, um so kleiner das Temperaturintervall wird, in dem die Mischkristalle mit maximaler Entmischungstemperatur bestehen können.

Die relative Gitterparameterdifferenz  $\Delta a$  bestimmt bei den Alkalihalogeniden die Möglichkeit der Bildung von Mischkristallen und den Zerfall derselben.

<sup>1)</sup> E. KRICKMEYER, Z. phys. Chem. **21** (1896), 53; A. FOCK, Z. Krist. **28** (1897), 337; S. W. RETGERS, Z. phys. Chem. **4** (1889), 593; E. SCHOBERT, Dissertation, Leipzig, 1912; G. TAMMANN u. W. KRINGS, Z. anorg. u. allg. Chem. **130** (1923), 244.

**Göttingen, Institut für physikalische Chemie.**

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Februar 1931.

# Über scheinbare Volumänderungen des Rizinusöls und des Bakuer-Schmieröls bei tiefen Temperaturen und erhöhten Drucken, verursacht durch Anwachsen der Viskosität und dadurch bedingte Verstopfung enger Röhren

Von G. TAMMANN und A. PAPE

Mit einer Figur im Text

Preßt man durch ein enges Stahlrohr *B* mit dem lichten Durchmesser von 1,5 mm (Fig. 1) in einen Stahlzylinder *A* Rizinusöl oder Bakuer-Schmieröl, so sinkt der Druck, wie auch bei anderen Flüssigkeiten, nach einer Drucksteigerung langsam um etwa 10% der vor-

hergehenden Druckerhöhung ab, um nach etwa 15 Minuten einen unveränderlichen Wert zu erhalten. Das gilt für Temperaturen oberhalb 0° und Drucken bis 3000 kg/cm<sup>2</sup>. Erniedrigt man aber die Temperatur unter 0°, so beginnt beim Rizinusöl von  $p = 2000$  kg/cm<sup>2</sup> an und bei einer Temperatur von -21° ein schnelles starkes Zurückfallen des Druckes nach jeder Drucksteigerung. Dieses Zurückfallen hört erst auf bei Drucken über 3000 kg/cm<sup>2</sup>.

Vermindert man, ausgehend von 3000 kg/cm<sup>2</sup>, den Druck, so folgt jeder Vermin-  
derung desselben ein Ansteigen, bis der Druck auf 2000 kg/cm<sup>2</sup> gefallen ist. Nach einer Druckerniedrigung von 3000 auf 2700 kg/cm<sup>2</sup> bei -21° steigt der Druck in 7 Minuten um etwa 33% an. Es war sehr unwahr-  
scheinlich, daß dieses abnorme Verhalten einer Kristallisation des Rizinusöls zuzuschreiben ist. Denn bei der Abkühlung des Rizinusöls in einem Glasrohr auf -80° geht es unter Bildung eines in der Mitte des Rohres sich tief senkenden Meniskus in eine harte, glasige Masse über, in der sich zahlreiche Risse bilden, die sich beim Erwärmen bei -50° schließen. Bei -30° bis -40° ist das Rizinusöl schon so viskos, daß man nur mit Mühe einen Glasstab in dasselbe eindrücken kann.

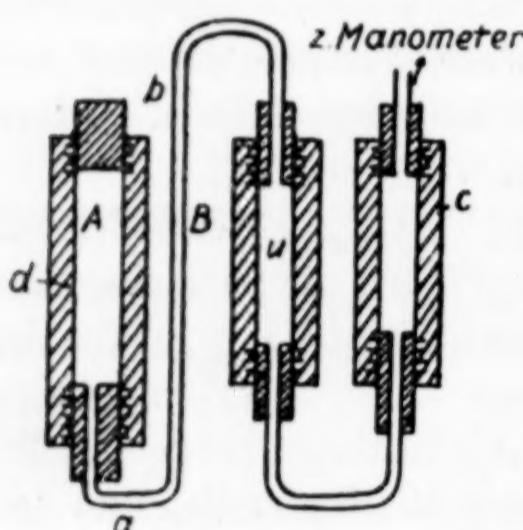


Fig. 1

Die  $p$ - $t$ -Linie des Beginns der Erscheinung weist auf den Zustandspunkt  $p = 1$  und  $-61^\circ$  hin. Bei dieser Temperatur ist im Glasrohr ein Kristallisieren des Rizinusöls nicht zu beobachten. Daher ist es sehr unwahrscheinlich, daß die  $p$ - $t$ -Linie des Beginns der Erscheinung auf die Kristallisation oder eine andere unbekannte Umwandlung des Rizinusöls hindeutet. Gegen die Kristallisation spricht auch der Umstand, daß der einer willkürlichen Drucksteigerung folgende Abfall oder der einer Druckverminderung folgende Anstieg zeitlich so schnell verläuft. Denn die Kristallisations- und Umwandlungswärmen fließen unter den gegebenen Bedingungen langsam ab, und haben daher auch nicht Druckänderungen zur Folge, die so schnell verlaufen und so hohe relative Beträge erreichen.

Um die Möglichkeit einer Kristallisation oder anderer Umwandlungen als Ursache jener abnormalen Erscheinung auszuschließen, wurde dem Rizinusöl Äther zugesetzt, wodurch der Beginn der eventuellen Umwandlung zu viel tieferen Temperaturen oder sehr viel höheren Drucken verschoben werden mußte. Da aber die Erscheinung bei  $-21^\circ$  wieder fast in demselben Druckgebiet auftrat, so ist sie jedenfalls nicht in einer Umwandlung des Rizinusöls zu suchen, sondern in folgendem Vorgang. Die Viskosität des Rizinusöls steigt mit wachsendem Druck und sinkender Temperatur rasch an. Infolgedessen bildet sich in der auf  $-21^\circ$  abgekühlten Stahlkapillare  $B$  (Fig. 1) zwischen  $a$  und  $b$  ein Propfen von hochviskosem Öl, der dem wärmeren Öl, welches in den Zylinder  $A$  gepreßt wird, erst nach einer gewissen Drucksteigerung nachgibt, wodurch Öl in den Zylinder  $A$  strömen kann und der Druck im Manometer fällt. Dieser Vorgang verläuft nach einer hinreichenden Drucksteigerung schnell, weil sich der Druck im Manometer und Zylinder  $A$  schnell ausgleichen. Bei Senkung des Druckes kann das in  $A$  zusammengepreßte Öl nicht durch das Stück  $a b$  des engen Rohres  $B$  strömen, weil hier das Öl eine zu hohe Viskosität hat. Erst bei hinreichender Druckerniedrigung bricht der Propfen in  $a b$  auf, und das in  $A$  komprimierte Öl kann seinen Druck auf das Manometer übertragen.

Die Versuche, die diese Deutung der abnormalen Druckänderungen nach Drucksteigerung oder Drucksenkung bestätigen, sind folgende.

1. Die Versuche wurden mit der in Fig. 1 wiedergegebenen Versuchsanordnung ausgeführt. Füllt man den Zylinder  $A$  und das U-Rohr  $U$  bis  $c$  mit Quecksilber, kühlt den Zylinder  $A$  bis auf  $-21^\circ$  ab, und steigert dann den Druck bis  $3000 \text{ kg/cm}^2$  und senkt ihn, so treten nach einer Drucksenkung die abnormalen Erscheinungen

nicht auf. Nach einer Drucksteigerung von  $200 \text{ kg/cm}^2$  ändert sich der Druck in entgegengesetzter Weise um höchstens 5% der Drucksteigerung in etwa 10 Minuten.

2. Füllt man das U-Rohr, die Stahlkapillare und den Zylinder A bis d mit Quecksilber, über dem sich Rizinusöl befindet, so treten die abnormalen Effekte auch nicht ein, weil bei dieser Versuchsänderung das Rizinusöl nicht mehr in der Kapillare vorhanden ist. Wenn sich aber das Rizinusöl in der Kapillare a b befindet, so treten die abnormalen Erscheinungen wieder auf.

3. Erwärmte man das Bad mit dem Stahlzylinder A, in dem sich Rizinusöl über Quecksilber bei d befindet, während der übrige Teil des Apparates bis c mit Quecksilber gefüllt ist, so erhält man eine gerade p-t-Linie. Dagegen ergeben sich, wenn sich das Rizinusöl auch in der Kapillare B befand und unter erhöhtem Druck stark abgekühlt war, p-t-Linien, die nicht geradlinig verlaufen, sondern aus drei Stücken bestanden, von denen das mittlere stärker geneigt war als die beiden anderen. In dem Temperaturintervall des stärker geneigten Stückes brach das Öl aus dem Zylinder A durch die Kapillare B zum Manometer hin.

Die beschriebenen Versuche wurden auch am Bakuer-Schmieröl ausgeführt und zwar mit den beschriebenen Resultaten. Auch hier ist der Grund der abnormalen großen und schnell sich vollziehenden sekundären Druckänderungen in der Propfenbildung im Kapillarrohr zu suchen.

**Göttingen, Institut für physikalische Chemie.**

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Februar 1931.

## Über die Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf die Aluminium- und Berylliumhalogenide

### 2. Mitteilung über Phosphoniakate

Von ROBERT HÖLTJE und FRITZ MEYER

Mit einer Figur im Text

In einer früheren Abhandlung<sup>1)</sup> wurde gezeigt, daß die Molekülverbindungen des Phosphorwasserstoffs ( $\text{PH}_3$ ), die „Phosphoniakate“, viel Ähnlichkeit mit den entsprechenden Thiohydraten besitzen, und daß Salze, die Schwefelwasserstoff anlagern, offenbar auch Phosphorwasserstoff zu addieren vermögen. Bei der Suche nach weiteren Phosphoniakaten hielten wir uns deshalb zunächst an Salze, von denen Thiohydrate bekannt waren. W. BILTZ und E. KEUNECKE<sup>2)</sup> fanden bei ihren systematischen Versuchen Thiohydrate nur bei Halogeniden der Elemente Aluminium, Beryllium, Titan und Zinn. Die Phosphoniakate der Titan- und Zinnhalogenide wurden in der früheren Arbeit beschrieben. Im folgenden wird das Verhalten der Halogenide von Aluminium und Beryllium gegen Phosphorwasserstoff behandelt.

#### I. $\text{AlCl}_3/\text{PH}_3$

In der ersten Mitteilung über Phosphoniakate (l. c.) wurde anhangsweise erwähnt, daß Aluminiumchlorid mit  $\text{PH}_3$  nicht reagiert habe. Dieser Befund, der zu Beobachtungen ROSES<sup>3)</sup> in Widerspruch stand, sich aber mit Angaben von PETERS<sup>4)</sup> deckte, war im ersten Anfangsstadium unserer Versuche gewonnen worden. Als wir später mit mehr Erfahrung jene ersten Versuche nachprüften, fanden wir, daß es gelingt,  $\text{PH}_3$  an Aluminiumchlorid anzulagern, wenn man das Salz auf 50—70° erwärmt. Das negative Ergebnis von PETERS ist

<sup>1)</sup> R. HÖLTJE, Z. anorg. u. allg. Chem. 190 (1930), 241 (im folgenden zitiert mit „Abh. I“).

<sup>2)</sup> W. BILTZ u. E. KEUNECKE, Z. anorg. u. allg. Chem. 147 (1925), 171.

<sup>3)</sup> H. ROSE, Pogg. Ann. 24 (1832), 295.

<sup>4)</sup> W. PETERS, Z. anorg. Chem. 89 (1914), 207.

wohl darauf zurückzuführen, daß dieser Forscher (ebenso wie wir anfangs) nur bei tieferen Temperaturen gearbeitet hat. Auch ROSE hatte, wie PETERS (l. c.) gezeigt hat, vermutlich keine Anlagerungsverbindung in Händen, sondern infolge der Verwendung unreinen Phosphorwasserstoffs Gemische von Aluminiumchlorid mit  $P_{12}H_6$  und  $P_9H_2$ .

Während bei Zimmertemperatur auch bei tagelangem Einwirken von  $PH_3$  nur Bruchteile eines Milligramms aufgenommen wurden, verlief die Reaktion bei  $+70^\circ$  schnell. Ein Teil der reagierenden Masse wurde vorübergehend flüssig. Innerhalb von wenigen Minuten waren 0,4—0,6 Mol  $PH_3$  (pro Mol  $AlCl_3$ ) gebunden. Die weitere Gasaufnahme verlief langsam. Sie ließ sich durch wiederholtes Schmelzen und Erstarrenlassen des Reaktionsproduktes beschleunigen, besonders wenn das Reaktionsgefäß während des Erstarrens durch Klopfen erschüttert wurde. Wir erhielten Endprodukte mit 0,95—0,99 Mol  $PH_3$  auf ein Mol  $AlCl_3$ .<sup>1)</sup> Mehr  $PH_3$  wurde auch dann nicht gebunden, wenn wir das Gas unter 10—15 Atmosphären einwirken ließen. Bei der Sättigung mit  $PH_3$  entsteht demnach **Monophosphin-Aluminiumchlorid**. Daß dieser Stoff ein echtes Phosphoniakat ist, geht daraus hervor, daß er sich unter Abgabe des gesamten  $PH_3$  bis zum reinen Aluminiumchlorid abbauen läßt. Das Phosphin ist weiß und kristallin. Beim vorsichtigen Erhitzen im Vakuum sublimiert es langsam nach den kälteren Stellen des Gefäßes und setzt sich dort in farblosen Kristallen ab. Durch Wasser wird es quantitativ in Aluminiumchlorid, das in Lösung geht, und Phosphorwasserstoff, der gasförmig entweicht, gespalten. Beim Erwärmen auf  $81^\circ$  beginnt das Phosphin zu sintern. Bei  $83^\circ$  ist alles geschmolzen. Während des Schmelzens werden einige Milligramm  $PH_3$  abgegeben. Daneben bilden sich wenige Milligramm eines festen, gelbroten Stoffes.

Die Menge dieses Stoffes war um so größer, je länger und je höher wir das Phosphin erhitzten. Das gelbrote Pulver blieb beim Zersetzen des Phosphins mit Wasser unlöslich zurück. Es löste sich leicht in Salpetersäure. In dieser Lösung war nur Phosphorsäure, dagegen weder Chlor noch Aluminium nachweisbar. Ließen wir den gelbroten Stoff längere Zeit am Licht unter Wasser stehen, so verschwand er nach einigen Tagen. Dabei trat Geruch nach  $PH_3$  auf. Auch eine mit Alkohol gewaschene und getrocknete Probe des fraglichen Stoffes roch nach  $PH_3$ . Beim Erhitzen des getrockneten Pulvers im Kohlendioxydstrom wurde außer  $PH_3$  auch wenig Wasserstoff abgegeben. Vermutlich war der gelbrote

<sup>1)</sup> Die Menge des absorbierten  $PH_3$  wurde sowohl volumetrisch mit Hilfe des Tensieudiometers, als auch gravimetrisch durch die Gewichtszunahme des Reaktionsgefäßes ermittelt (Einzelheiten in Abb. 1).

Körper fester Phosphorwasserstoff,  $P_{12}H_6$ , der teilweise in den roten  $P_9H_2$  übergegangen war.

**Druckmessungen und Abbau.** Das Ergebnis aller Druckmessungen ist in Tabelle 1 zusammengestellt. Bei  $+34,1^\circ$  wurde ein vollständiger Abbau des Phosphins durchgeführt. Der Druck ist hier weitgehend unabhängig von der Zusammensetzung des Bodenkörpers. Man erkennt, daß zwischen dem Monophosphin und dem reinen Aluminiumchlorid keine weitere stabile Verbindung liegt. Der Druck stellte sich in allen Fällen langsam ein. Er wurde erst nach 10 bis 30 Tagen konstant, wenn die Einstellung von unten her erfolgte. (Prüfung auf Konstanz über 5—10 Tage.) Die Einstellung von oben verlief so langsam, daß es uns nicht gelang, die gleichen Werte wie von unten zu erhalten.

Tabelle 1  
 $PH_3$ -Druck von  $AlCl_3 \cdot PH_3^1$ )

Temperatur, Grad C . . . . .	34,1	34,1	34,1	34,1	34,1	34,1
Druck in mm . . . . .	36	38	39	38	38	38
Bodenkörper, Mol $PH_3$ pro Mol $AlCl_3$	0,90	0,76	0,62	0,48	0,34	0,20
Temperatur, Grad C . . . . .	34,1	49,7	49,7	71,0	71,0	71,0
Druck in mm . . . . .	32	72	75	195	194	190
Bodenkörper, Mol $PH_3$ pro Mol $AlCl_3$	0,08	0,90	0,56	0,43	0,90	0,95

Bei der Einstellung von oben blieb der Druck wochenlang konstant bei Werten, die 10—20 mm über den in der Tabelle angegebenen lagen. Die Ursache für diese Differenz liegt nicht im Fehlen eines echten Gleichgewichts. Vielmehr stehen bei Temperaturen unterhalb von  $+80^\circ$  der Anlagerung des Phosphorwasserstoffs Hemmungen entgegen, die bewirken, daß die Reaktion stets unvollständig bleibt. Wir ließen z. B. in einem Fall  $PH_3$  4 Wochen lang mit 10 Atmosphären Druck auf  $AlCl_3$  bei  $+60^\circ$  einwirken. Nach dieser Behandlung enthielt der Bodenkörper nur 0,63 Mol  $PH_3$ . Dagegen wurden schon nach einstündiger Behandlung mit  $PH_3$  von 7 Atmosphären 0,99 Mol aufgenommen, wenn wir dabei auf  $110^\circ$  erhitzten. Die Reaktionsträgheit bei tieferer Temperatur ist offenbar auch der Grund dafür, daß sich die gefundenen Drucke nur auf 2—4 mm reproduzieren ließen.<sup>2)</sup>

## 2. $AlBr_3/PH_3$

Aluminiumbromid nahm leichter und schneller  $PH_3$  auf als das Chlorid. Die Anlagerung war bei  $+70^\circ$  nach wenigen Stunden vollständig. Nach der Sättigung mit  $PH_3$  hatte das Salz 0,98—1,00 Mol  $PH_3$  aufgenommen. **Monophosphin-Aluminiumbromid** ist weiß und kristallin. Es läßt sich bei 60—70° leicht und ohne erkennbare Zersetzung sublimieren. Es schmilzt unscharf zwischen 114° und 118°.

<sup>1)</sup> Sämtliche Werte wurden nur durch Einstellung von unten gefunden.

<sup>2)</sup> Eine thermodynamische Auswertung der Tensionskurve soll erst später im Zusammenhang mit weiterem Versuchsmaterial erfolgen.

wobei wie beim Chlorid einige Milligramm  $\text{PH}_3$  abgegeben werden und gleichzeitig wenig fester Phosphorwasserstoff entsteht. Durch Wasser läßt sich das Phosphin quantitativ zersetzen, wobei  $\text{PH}_3$  gasförmig entweicht.

Mit Hilfe einer in Abh. 1 (S. 248) beschriebenen Anordnung führten wir von einem teilweise abgebauten Präparat eine Analyse aus. Wir ließen unter Kohlendioxyd langsam Wasser zu dem Phosphin treten und trieben den freigemachten Phosphorwasserstoff mit  $\text{CO}_2$  in die Absorptionsgefäße über. Mitgeführter Bromwasserstoff wurde mit Natriumhydrocarbonatlösung absorbiert, der Phosphorwasserstoff mit Quecksilberchlorid. Das gelöste Aluminium wurde mit Ammoniak gefällt, im Filtrat das Brom mit Silbernitrat. Der Phosphorwasserstoff wurde durch Lösen des mit  $\text{HgCl}_2$  erhaltenen Niederschlags in Brom in Phosphorsäure überführt. Diese wurde nach Abtrennen des Quecksilbers mit  $\text{H}_2\text{S}$  als  $\text{NH}_4\text{MgPO}_4$  gefällt und als  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  gewogen.

Analyseergebnis: Angew.  $0,3317 \text{ g AlBr}_3 \cdot 0,92 \text{ PH}_3$

	Berechnet	Gefunden	$\Delta$ (ber. — gef.)
Al	0,0300 g	0,0305 g	+ 0,5 mg
Br	0,2670 g	0,2648 g	- 2,2 mg
$\text{PH}_3$	0,0347 g	0,0354 g	+ 0,7 mg

Wenn auch das gefundene Brom um 2,2 mg unter dem theoretischen Wert liegt (das ist hier noch nicht 1% des Gesamtbroms), so läßt der Analysenbefund doch keinen Zweifel darüber zu, daß das Phosphin durch Wasser praktisch vollständig in seine Komponenten  $\text{AlBr}_3$  und  $\text{PH}_3$  gespalten wird.

**Druckmessungen und Abbau.** Bei einem Versuch, den Druck über  $\text{AlBr}_3 \cdot \text{PH}_3$  zu messen, zeigte es sich, daß das Salz schon bei relativ niedrigen Temperaturen nach den kälteren Stellen des Tensiometers sublimierte. Die störende Sublimation ließ sich sehr einschränken, wenn zwischen das erhitzte Salz und das Manometer eine 5 cm lange Kapillare eingesetzt wurde. Die Kapillare befand sich noch im Heizbad, wodurch Verstopfung durch das Sublimat vermieden wurde. Die Vorgänge, die sich während des Versuchs bei einer derartigen Anordnung abspielen, sind von W. FISCHER<sup>1)</sup> untersucht worden. Man erhält am Manometer den Gesamtdruck über dem sublimierenden Stoff. Im vorliegenden Fall enthielt der Gasraum über dem Phosphin außer  $\text{PH}_3$  nicht zu vernachlässigende Mengen  $\text{AlBr}_3$ . Der gemessene Druck stellt deshalb nicht den  $\text{PH}_3$ -Dissoziationsdruck dar und kann nicht ohne weiteres zur Berechnung der Bildungswärme des Phosphoniakates dienen. Wir führten die Messungen trotzdem durch, weil die Größe des gefundenen Druckes immerhin qualitative Aussagen über die Festigkeit der  $\text{PH}_3$ -Bindung gestattet. Zur Ablesung verwandten wir ein Kathetometer. Es

<sup>1)</sup> W. FISCHER, Z. anorg. u. allg. Chem. 184 (1929), 337.

wurde auf 0,1 mm genau abgelesen. Das Ergebnis zeigt Tabelle 2. Der Druck stellte sich von unten wie von oben innerhalb von 20 bis 30 Minuten ein. Die Werte ließen sich auf 0,2—0,3 mm reproduzieren.

Tabelle 2  
Gesamtdruck von  $\text{AlBr}_3 \cdot \text{PH}_3$

Temperatur, Grad C . . . . .	63,4	71,2	77,8	83,0
Druck in mm . . . . .	1,6	3,2	5,5	8,5
Bodenkörper, Mol $\text{PH}_3$ pro Mol $\text{AlBr}_3$ . .	0,96	0,95	0,98	0,96

Ein Abbau des Phosphins ließ sich nicht durchführen, weil dabei beträchtliche Mengen  $\text{AlBr}_3$  in das Tensimeter sublimierten. Deshalb wurde der Druck bei stufenweisem Aufbau verfolgt.<sup>1)</sup> Fig. 1 enthält die Isothermen für 71,2° und 83,0°. Druckkonstanz trat nach 10 Minuten ein. (Prüfung auf Dauer der Konstanz bis zu 24 Stunden.) Die Messungen waren auf 0,1 bis 0,2 mm reproduzierbar. Aus den Isothermen lässt sich ablesen, daß  $\text{AlBr}_3$  und  $\text{AlBr}_3 \cdot \text{PH}_3$  sich gegenseitig zu lösen vermögen. Anzeichen für die Existenz einer zweiten Verbindung zwischen  $\text{AlBr}_3$  und  $\text{PH}_3$  fehlen.

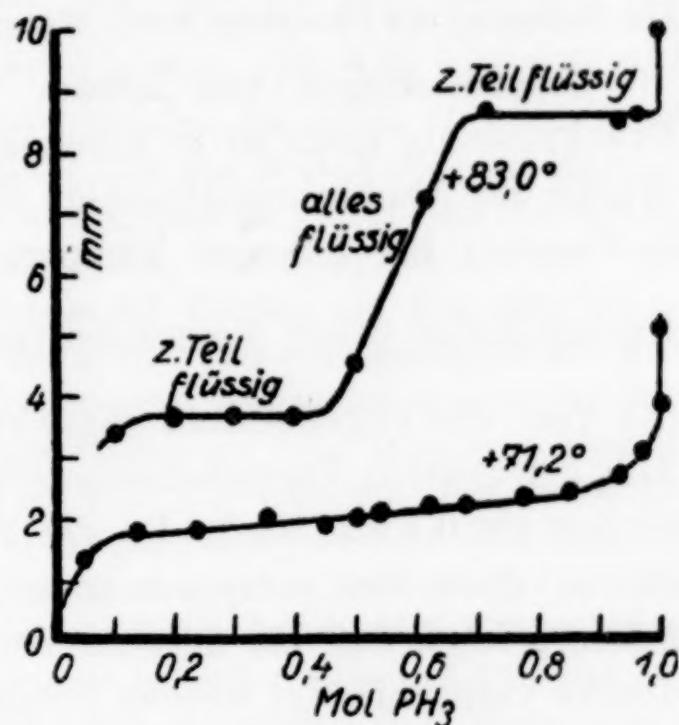


Fig. 1.  $\text{AlBr}_3/\text{PH}_3$

### 3. $\text{AlJ}_3/\text{PH}_3$

Aluminiumjodid nahm erst beim Erhitzen auf 100°  $\text{PH}_3$  auf. Am glattesten verlief die Anlagerung bei 120—130°. Nach Beendigung der Reaktion waren 0,95—0,99 Mol  $\text{PH}_3$  aufgenommen. **Mono-phosphin-Aluminiumjodid** ist weiß, kristallin und im Vakuum ohne wesentliche Zersetzung sublimierbar. In der Regel ist es durch geringe Mengen von festem Phosphorwasserstoff gelb gefärbt. Vorsichtig umsublimiertes Phosphin war farblos. Mit Wasser tritt augen-

<sup>1)</sup> Um dabei auch Werte durch Druckeinstellung von unten zu erhalten, entfernten wir, nachdem Druckkonstanz von oben her eingetreten war, das Heizbad kurze Zeit, so daß der Druck unter den Gleichgewichtswert sank und sich nach Wiedereinbringen des Phosphins in das Heizbad von unten her einstellen konnte. Die so gefundenen Werte stimmten mit den von oben her erhaltenen stets auf 0,1—0,2 mm überein.

blicklich Zersetzung unter Abgabe des gesamten  $\text{PH}_3$  ein. Das Phosphin schmilzt unscharf zwischen  $145^\circ$  und  $150^\circ$ .

In der gleichen Weise wie beim Bromid analysierten wir die durch Behandeln mit Wasser erhaltenen Zersetzungprodukte.

**Analysenergebnis:** Angewandt 0,3251 g eines Präparates von der Zusammensetzung  $\text{AlJ}_3 \cdot 0,925 \text{PH}_3$ .

	Berechnet	Gefunden	$\Delta$ (ber. — gef.)
Al	0,0200 g	0,0196 g	-0,4 mg
J	0,2818 g	0,2780 g	-3,8 mg
$\text{PH}_3$	0,0233 g	0,0233 g	0,0 mg

Der Fehler in der Jodbestimmung ist darauf zurückzuführen, daß das bei diesem Versuch verwandte Aluminiumjodid nicht ganz rein war. Das  $\text{AlJ}_3$ -Präparat enthielt: Al =  $6,50\%$ , J =  $92,1\%$  (theoret. Al =  $6,62\%$ , J =  $93,38\%$ ). Die Zerlegung des Phosphins durch Wasser in  $\text{AlJ}_3$  und  $\text{PH}_3$  war also vollständig.

**Druckmessungen und Abbau.** Bei  $\text{AlJ}_3$  traten Störungen der Druckmessung nicht so in Erscheinung wie bei  $\text{AlBr}_3$ . Die Dampfdrucke der Aluminiumhalogenide sind kürzlich von W. FISCHER und B. BENZE<sup>1)</sup> bei höheren Temperaturen gemessen worden. Durch Extrapolation dieser Messungen (mit Hilfe der  $\ln p / \frac{1}{T}$ -Kurve) auf die von uns angewandten Temperaturen ergibt sich, daß  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{AlJ}_3$  bei unseren Versuchstemperaturen Drucke besitzen würden, die kleiner als 0,1 mm sind. Da die Partialdrucke der Aluminiumhalogenide über den entsprechenden Phosphinen noch geringer sein müssen, folgt, daß bei unseren Versuchen die  $\text{AlCl}_3$ - bzw.  $\text{AlJ}_3$ -Teildrucke vernachlässigt werden können.<sup>2)</sup> Anders liegen die Dinge bei  $\text{AlBr}_3$ . Hier liefert die Extrapolation der Werte von FISCHER und BENZE Drucke zwischen 1 und 3 mm im Gebiet von  $63^\circ$  und  $83^\circ$ . Daher wird auch der  $\text{AlBr}_3$ -Teildruck über dem Monophosphin merklich zum Gesamtdruck beitragen, wenn auch zweifellos der Anteil des  $\text{PH}_3$ -Dissoziationsdruckes überwiegt. Diese Verhältnisse kamen bei unseren Versuchen qualitativ zum Ausdruck in der Leichtigkeit,

<sup>1)</sup> Noch unveröffentlichte Messungen aus dem Inst. f. anorg. Chem. der Techn. Hochschule Hannover.

<sup>2)</sup> Diese Schlußweise würde nicht gerechtfertigt sein, wenn den Phosphinen ein merklicher Eigendampfdruck zukäme. Doch glauben wir von der Annahme absehen zu dürfen, daß unzersetztes Phosphin in meßbarer Menge in der Gasphase auftritt. Hiergegen spricht schon die Tatsache, daß die Phosphine von  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{AlJ}_3$  nur langsam sublimieren bei Temperaturen, bei denen die  $\text{PH}_3$ -Drucke bereits relativ groß sind. Ferner läßt sich aus diesen Salzen (im Gegensatz zum Bromid) aller Phosphorwasserstoff abpumpen, ohne daß dabei nennenswerte Mengen  $\text{AlCl}_3$  bzw.  $\text{AlJ}_3$  sich verflüchtigen. Hieraus folgt, daß der Gehalt der Gasphase an Aluminiumsalz nur gering sein kann.

mit der  $\text{AlBr}_3 \cdot \text{PH}_3$  sublimierte. Das Chlorid und Jodid sublimierten viel langsamer.

Tabelle 3 enthält die Druckmessungen an  $\text{AlJ}_3 \cdot \text{PH}_3$ . Nach dem Gesagten stellen die Werte praktisch  $\text{PH}_3$ -Dissoziationsdrucke dar. Die angegebenen Zahlen sind Mittelwerte aus mehreren Einzelmessungen, die unter sich höchstens um 0,3 mm differierten. Der Druck war nach 20—30 Minuten konstant und stellte sich von beiden Seiten scharf ein.

Tabelle 3

 $\text{PH}_3$ -Druck von  $\text{AlJ}_3 \cdot \text{PH}_3$ 

Temperatur, Grad C .	81,7	90,2	90,6	95,5	100,3	105,0	105,9	106,1	107,1	111,1	115,1
Druck in mm . . .	4,9	8,1	8,5	11,1	14,8	18,2	19,2	19,4	20,3	25,0	30,6
Bodenkörper, Mol $\text{PH}_3$ pro Mol $\text{AlJ}_3$ . . .	0,90	0,99	0,99	0,89	0,99	0,91	0,90	0,90	0,90	0,87	0,86

Bei Temperaturen unterhalb von + 100° blieb der Druck 24 Stunden und länger konstant. Brachten wir nach dieser Zeit den Bodenkörper auf Zimmertemperatur, so ging der Druck innerhalb weniger Stunden auf 0,1—0,2 mm zurück, ein Zeichen für die Echtheit des Gleichgewichts. Bei Temperaturen über 110° jedoch trat nach einigen Stunden Ansteigen des Druckes auf, und zwar um so schneller, je höher wir erhitzten. Die hierbei stattfindende Gasabgabe war irreversibel, denn der Druck ging beim Abkühlen des Bodenkörpers nicht auf Null zurück. Zur Klärung dieser Erscheinungen führten wir einen besonderen Versuch aus, bei dem wir  $\text{AlJ}_3 \cdot \text{PH}_3$  24 Stunden auf 130—150° erhitzten. Das Reaktionsgefäß wurde vor Beginn des Versuches evakuiert. Nach dem Versuch trieben wir das über dem Phosphin befindliche Gas mit trockenem Kohlendioxyd in eine Gasbürette über. Als Sperrflüssigkeit diente Kalilauge, die das Kohlendioxyd absorbierte. Das übergespülte Gas prüften wir auf seinen Gehalt an  $\text{PH}_3$  und  $\text{H}_2$ . Wir erhielten 20,3 cm<sup>3</sup> von der Kalilauge nicht absorbiertes Gas. Dieses wurde zunächst über Quecksilberchloridlösung zur Absorption von  $\text{PH}_3$  gebracht. (HEMPEL'sche Pipette.) Absorbiert wurden 1,1 cm<sup>3</sup>  $\text{PH}_3$ . Zum Gasrest mischten wir Luft im Überschuß und bestimmten die beim Überleiten über erhitztes Pd auftretende Kontraktion. Die Kontraktion betrug 29,2 cm<sup>3</sup>, woraus sich eine  $\text{H}_2$ -Menge von 19,5 cm<sup>3</sup> berechnet. Unser Gas bestand demnach in der Hauptsache aus Wasserstoff. Die Bildung dieses Wasserstoffs ist auf eine Zersetzung von  $\text{PH}_3$  zurückzuführen, bei der außer  $\text{H}_2$  fester Phosphorwasserstoff entsteht. Letzterer hatte sich mit hellroter Farbe ausschließlich an der Salzoberfläche abgeschieden. Eine Bildung von Jodwasserstoff hatte bei unserem Versuch nicht stattgefunden, denn die als Sperrflüssigkeit benutzte Kalilauge war frei von Jod.

Tabelle 4  
Abbau von  $\text{AlJ}_3 \cdot \text{PH}_3$  bei + 105,9° C

Mol $\text{PH}_3$ . .	0,90	0,68	0,65	0,62	0,56	0,51	0,45	0,17	0,07
Druck in mm	19,0	19,1	19,4	19,4	19,4	19,3	19,2	19,0	17,0

Bei 105,9° ist, wie aus Tabelle 4 zu ersehen, der Druck innerhalb eines weiten Konzentrationsgebietes konstant. Anzeichen für eine zweite Verbindung zwischen  $\text{AlJ}_3$  und  $\text{PH}_3$  fehlen.

#### 4. Das Verhalten der Berylliumhalogenide gegen PH<sub>3</sub>

Weder Berylliumchlorid noch das Bromid und Jodid reagierten mit PH<sub>3</sub>, obwohl wir die Salze unter PH<sub>3</sub> bis nahe zum Sintern erhitzten. Berylliumchlorid brachten wir bei einem PH<sub>3</sub>-Druck von 30—40 Atmosphären zum Schmelzen. Das Bromid und Jodid wurden unter PH<sub>3</sub> von Atmosphärendruck bis auf 350° erhitzt. In keinem Fall fand eine meßbare Absorption von PH<sub>3</sub> statt. Auch Behandlung mit PH<sub>3</sub> bei tieferen Temperaturen und mit verflüssigtem PH<sub>3</sub> war erfolglos.

#### 5. Überblick über die Versuchsergebnisse

Die relative Beständigkeit der Aluminiumhalogenidphosphine lässt sich aus den Zersetzungstemperaturen für einen bestimmten Vergleichsdruck ersehen. Bei folgenden Temperaturen beträgt der Druck über den Phosphinen 10 mm<sup>1)</sup>:

	AlCl <sub>3</sub> · PH <sub>3</sub>	AlBr <sub>3</sub> · PH <sub>3</sub>	AlJ <sub>3</sub> · PH <sub>3</sub>
Gleichgewichtstemperatur f. p = 10 mm, Grad C. . . . .	10	85	93

Beim Chlorid und Jodid beziehen sich die Zersetzungstemperaturen auf PH<sub>3</sub>-Drucke, beim Bromid jedoch auf den Gesamtdruck (vgl. S. 98). Die zu einem PH<sub>3</sub>-Druck von 10 mm gehörige Zersetzungstemperatur des Bromids ist tatsächlich höher als 85°. Sie wird nahe an der des Jodids liegen. Die Sonderstellung des Chlorids ist wohl dadurch bedingt, daß AlCl<sub>3</sub> ein Ionengitter besitzt, während AlBr<sub>3</sub> und AlJ<sub>3</sub> in Molekülgittern kristallisieren.<sup>2)</sup> Bei der Anlagerung von PH<sub>3</sub> ist gegen die Gitterkräfte beim Chlorid eine größere Arbeit zu leisten als bei den beiden anderen Halogeniden.

Übereinstimmend gilt für die Aluminiumhalogenide, daß sie den Phosphorwasserstoff relativ fest binden. Die entsprechenden Thiohydrate besitzen in der Nähe der Zimmertemperatur schon Drucke von 100 mm, sind also unbeständiger als die Phosphoniakate. Die Verhältnisse sind hier ähnlich wie bei den Titan- und Zinnhalogeniden, von denen PH<sub>3</sub> trotz seines kleineren Dipolmomentes ebenfalls fester gebunden wird, als H<sub>2</sub>S. Wie früher erörtert<sup>3)</sup>, lässt sich die hohe Stabilität der Phosphoniakate erklären, wenn man die große Deformierbarkeit von PH<sub>3</sub> berücksichtigt. Bei der Anlagerung an stark

<sup>1)</sup> Durch Inter- bzw. Extrapolation mit Hilfe der ln p-1/T-Kurven gefunden.

<sup>2)</sup> W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 121 (1922), 257; W. BILTZ u. A. VOIGT, Z. anorg. u. allg. Chem. 126 (1923), 36.

<sup>3)</sup> Abh. 1, S. 255.

polarisierend wirkende Ionen wird das Dipolmoment des Phosphorwasserstoffs durch Deformation erheblich vergrößert. Dadurch wird die Bindung zwischen  $\text{PH}_3$  und dem Kation fester, als sie es wäre, wenn sie nur durch das permanente Moment des  $\text{PH}_3$ -Moleküls bedingt würde. Derartige Gedankengänge sind zuerst von VAN ARKEL und DE BOER<sup>1)</sup> zur Erklärung der relativen Stabilität von Molekülverbindungen herangezogen worden.

Die Tatsache, daß  $\text{BeBr}_2$  und  $\text{BeJ}_2$ , von denen Thiohydrate bekannt sind, keinen Phosphorwasserstoff anlagerten, ist auffallend, da das kleine Berylliumion stark deformierend wirkt. Vermutlich liegt die Ursache für dieses Verhalten in der relativ hohen Gitterenergie der Berylliumhalogenide.

Die Anlagerung von  $\text{PH}_3$  an Salze begegnet trotz der hohen Stabilität der Phosphoniakate Widerständen, wie sie bei der Bildung der weniger beständigen Thiohydrate nicht in Erscheinung treten. Das ist aus den Temperaturen, die zum Einsetzen der Anlagerungsreaktion erforderlich sind, ersichtlich.  $\text{H}_2\text{S}$  reagiert mit den Aluminiumhalogeniden schon bei weit tieferen Temperaturen als  $\text{PH}_3$ . Ähnliches gilt für die Titan- und Zinnhalogenide. Zum Einsetzen der Reaktion zwischen  $\text{PH}_3$  und einem Salz ist anscheinend eine thermische Aktivierung erforderlich. Die für die Bindung des Phosphorwasserstoffes notwendige Deformation des  $\text{PH}_3$ -Moleküls findet erst bei genügender Annäherung an das Kation statt. Bei steigender Temperatur kommen die Reaktionspartner bei ihren Schwingungen einander (vorübergehend) immer näher, der Phosphorwasserstoff wird immer stärker deformiert, bis schließlich der zur Reaktion erforderliche Schwellenwert der Entfernung (bzw. der Deformation) erreicht wird. Erst dann können die Gitterkräfte überwunden werden.

Ein Vergleich der Schmelzpunkte der Aluminiumhalogenidphosphine zeigt den für Salze mit Molekülgittern charakteristischen Gang.<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> A. E. VAN ARKEL u. J. H. DE BOER, Rec. d. trav. chim. d. Pays-Bas **47** (1928), 593.

<sup>2)</sup> Wir versuchten, die Schmelzpunkte durch Messungen an den sublimierten Phosphinen schärfer zu erfassen, jedoch ohne Erfolg. Stets findet beim Schmelzen eine geringe Zersetzung unter Abgabe von  $\text{PH}_3$  statt. Das dabei entstehende Aluminiumhalogenid löst sich in überschüssigem Phosphin und erniedrigt dessen Schmelzpunkt. Die Schmelzpunkte der reinen Phosphine dürften daher etwas über den von uns gefundenen Werten liegen. Am schärfsten findet man den Schmelzpunkt, wenn man eine nicht zu kleine Substanzmenge unter erhöhtem  $\text{PH}_3$ -Druck erhitzt.

	$\text{AlCl}_3 \cdot \text{PH}_3$	$\text{AlBr}_3 \cdot \text{PH}_3$	$\text{AlJ}_3 \cdot \text{PH}_3$
Schmelzpunkt, Grad C . . . . .	81—83	114—118	148—150
Schmelzpunkt der reinen Halogenide, Grad C <sup>1)</sup> . . . . .	194	97,5	191

Man kann hieraus schließen, daß das Ionengitter des Aluminiumchlorids bei der Anlagerung von  $\text{PH}_3$  in ein Molekülgitter umgewandelt wird.<sup>2)</sup> Auch beim Aluminiumjodid schmilzt das Phosphin leichter als das reine Salz, während Aluminiumbromid einen niedrigeren Schmelzpunkt besitzt als das zugehörige Phosphin.

#### Zusammenfassung

Bei der Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf die Aluminiumhalogenide wurden die Phosphoniakate  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{PH}_3$ ,  $\text{AlBr}_3 \cdot \text{PH}_3$  und  $\text{AlJ}_3 \cdot \text{PH}_3$  aufgefunden. Einige Eigenschaften dieser Stoffe werden beschrieben, die  $\text{PH}_3$ -Drucke für verschiedene Temperaturen angegeben. An Hand der Versuchsergebnisse werden Schlüsse auf die Festigkeit der  $\text{PH}_3$ -Bindung gezogen und Vermutungen über die Verhältnisse bei der Anlagerung von  $\text{PH}_3$  aufgestellt.  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{BeBr}_2$  und  $\text{BeJ}_2$  reagierten nicht mit  $\text{PH}_3$ .

Die Versuche werden fortgesetzt.

Herrn Geheimrat Prof. Dr. O. BRUNCK danken wir für sein wohlwollendes Interesse an unseren Versuchen und für Bewilligung von Institutsmitteln.

<sup>1)</sup> W. BILTZ u. A. VOIGT, Z. anorg. u. allg. Chem. **126** (1923), 36.

<sup>2)</sup> Nach W. KLEMM, Z. angew. Chem. **41** (1928), 611, findet eine derartige Umwandlung auch bei der Bildung von Monammin-Aluminiumchlorid statt.

**Freiberg** (Sachsen), *Chemisches Laboratorium der Bergakademie.*

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Februar 1931.

## Hydrolysemessungen in Lösungen von Berylliumhalogeniden

Von MILD A PRYTZ

Mit 4 Figuren im Text

### I. Einleitung

Vor einigen Jahren ist der Hydrolysevorgang bei potentiometrischen Titrierungen mit NaOH von Berylliumsulfat- und Berylliumchloridlösungen studiert worden.<sup>1)</sup> Aus den Messungen ergab sich, daß die Konstante

$$K = A_H \cdot \frac{c_{\text{BeOH}^+}}{c_{\text{Be}}^{++}},$$

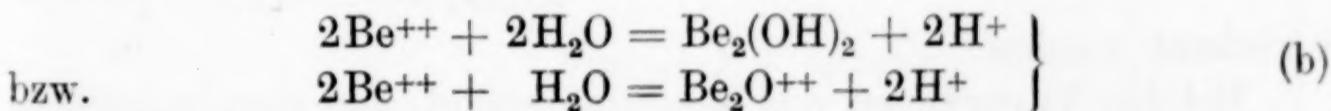
die dem Hydrolysevorgang:



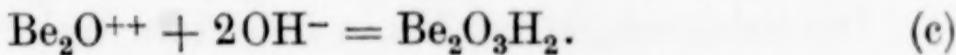
entspricht, eine stetige Abnahme mit der Verdünnung zeigt, während die Konstante:

$$K_0 = A_H^{-2} \cdot \frac{c_{\text{Be}_2(\text{OH})_2}}{c_{\text{Be}}^{++}}, \quad \text{bzw. } K_0 = A_H^{-2} \cdot \frac{c_{\text{Be}_2\text{O}^{++}}}{c_{\text{Be}}^{++}}$$

dem Hydrolysevorgang



entsprechend, eine wahre Konstante ist. Hieraus ließ sich folgern, daß das zuerst nach Gleichung (a) gebildete Monohydroxoion  $\text{BeOH}^+$  sogleich in eine dimere Form  $\text{Be}_2(\text{OH})_2$  bzw.  $\text{Be}_2\text{O}^{++}$  übergeht. Demgemäß wird auch der Niederschlag, der nach dem Passieren des ersten Äquivalenzpunktes gefällt wird, eine dimere Verbindung sein, indem



Dieser Voraussetzung gemäß ist auch das Löslichkeitsprodukt des Hydroxyds  $\text{Be}_2\text{O}_3\text{H}_2$  mittels des Ausdrückes

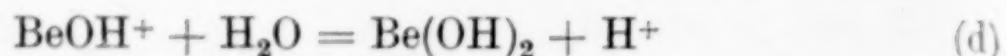
$$L = c_{\text{Be}_2\text{O}^{++}} \cdot c_{\text{OH}^{-2}} = \frac{c_{\text{Be}_2\text{O}^{++}}}{c_{\text{H}^{+2}}} \cdot K_w^2$$

berechnet worden. ( $K_w$  ist die Dissoziationskonstante des Wassers.)

Das konstante Verhältnis  $\frac{c_{\text{Be}_2\text{O}^{++}}}{c_{\text{H}^{+2}}}$  wurde die Sättigungskonstante  $S_0$ ,

<sup>1)</sup> M. PRYTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 180 (1929), 355.

genannt. Hätte keine Polymerisation stattgefunden, müßte, laut der Gleichung:



das Verhältnis  $S = \frac{c_{\text{BeOH}^+}}{c_{\text{H}^+}}$  eine Konstante sein. Diese Größe aber zeigt, wie die bei dem Hydrolysenprozeß entsprechende Größe  $K$ , eine stetige Abnahme mit der Verdünnung.

Eine Bestätigung dieser Verhältnisse durch Untersuchung des Hydrolysenvorganges bei anderen Berylliumsalzen schien von Interesse zu sein, und es ist deshalb eine Reihe potentiometrischer Titrierungen von Berylliumbromid- und Berylliumjodidlösungen vorgenommen worden.

## 2. Versuchsanordnung und Meßresultate

Die Messungen wurden bei 25° C in einem elektrisch regulierten Luftthermostat ausgeführt. Die Titrierungen wurden genau wie bei den obenerwähnten Untersuchungen (l. c.) mit 1 m - NaOH vorgenommen. Eine 3,5 m - KCl-Kalomelelektrode hat nach den letzten Untersuchungen von N. BJERRUM und A. UNMACK<sup>1)</sup> bei 25° C einen Wert gleich 0,2501 Volt gegenüber einer Wasserstoffelektrode mit Wasserstoffionenaktivität 1 und Wasserstoffdruck 1 Atm., und somit sind die  $p_{\text{H}}$ -Werte mittels des Ausdruckes:

$$-\log a_{\text{H}} = p_{\text{H}} = \frac{E_{\text{beobachtet}} - 0,2501}{0,0591}$$

berechnet worden.

Bei den Titrierungen von Berylliumbromid- und Berylliumjodidlösungen zeigte es sich, wie schon bei dem Sulfat und dem Chlorid beobachtet, daß das Potential während der Fällung des Niederschlages sich oft langsam einstellte, vor dem Erreichen des ersten Äquivalenzpunktes und nach dem Passieren des zweiten Äquivalenzpunktes aber stellte sich das Potential immer leicht und glatt ein.

Die Salzlösungen wurden in indirekter Weise hergestellt. Zuerst wurde eine gewogene Menge von Bariumhydroxyd in überschüssiger Bromwasserstoffsäure gelöst. Eventuell vorkommendes Kohlendioxyd wurde durch Kochen vertrieben, worauf ein kräftiger Wasserstoffstrom eine Zeit lang durch die Lösung geleitet wurde. Diese wurde dann filtriert, und das Gehalt an Barium gravimetrisch bestimmt. Nach dem Ausfällen des Bariums mit Berylliumsulfat wurde kon-

<sup>1)</sup> N. BJERRUM u. A. UNMACK, Det. Kgl. Danske Vidensk. Selsk., Mat.-fys. Med. IX, 1 (1929).

trolliert, daß die Lösung keine Reaktion weder auf Barium noch auf Schwefelsäure gab. Die Totalsäuremenge wurde dann titrimetrisch und die Berylliummenge gravimetrisch bestimmt. Die Berylliumjodidlösungen wurden in analoger Weise hergestellt.

Es sind im ganzen folgende Versuche vorgenommen worden:

**Versuch 1.**  $40 \text{ cm}^3 0,1 \text{ m-BeBr}_2$  mit  $1 \text{ m-NaOH}$  titriert,

„	2.	80	„	0,05	„	„	1	„	„
„	3.	200	„	0,02	„	„	1	„	„
„	4.	400	„	0,01	„	„	1	„	„
„	5.	500	„	0,008	„	„	1	„	„
„	6.	800	„	0,005	„	„	1	„	„
„	7.	40	„	0,1 m-BeJ <sub>2</sub>	„	1	„	„	„
„	8.	80	„	0,05	„	1	„	„	„
„	9.	200	„	0,02	„	1	„	„	„
„	10.	400	„	0,01	„	1	„	„	„
„	11.	500	„	0,008	„	1	„	„	„
„	12.	800	„	0,005	„	1	„	„	„

Die Versuchsresultate sind in Fig. 1, 2, 3 und 4 graphisch wiedergegeben. Die Ordinate geben die  $p\alpha_H$ -Werte, und längs der Abszissenachse ist die Anzahl Kubikzentimeter zugesetzter Natronlauge auf-

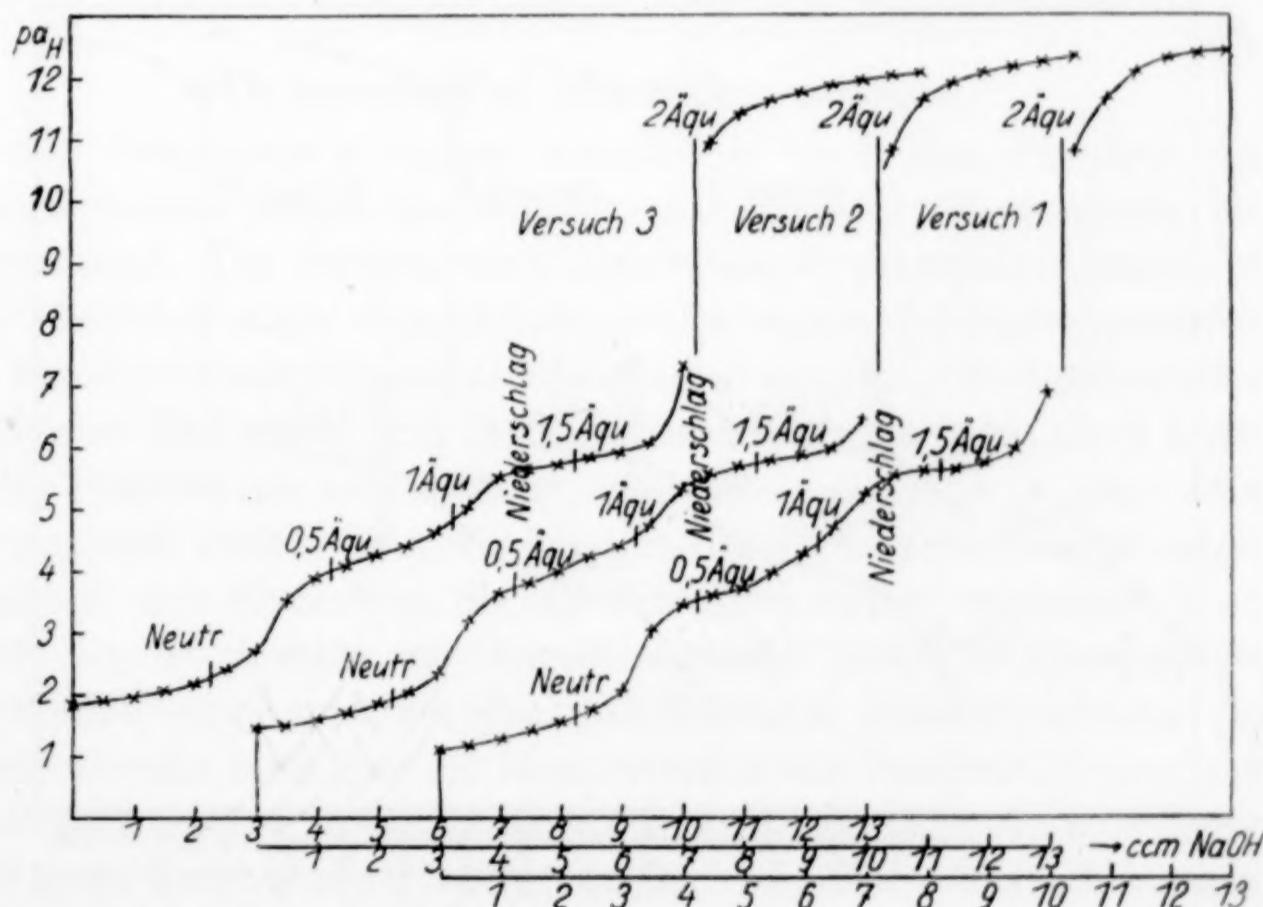


Fig. 1. Potentiometrische Titrierungen von Berylliumbromidlösungen

**Versuch 1:**  $40 \text{ cm}^3 0,1 \text{ m BeBr}_2 + 0,05616 \text{ m HBr}$

„ 2:  $80 \text{ cm}^3 0,05 \text{ m BeBr}_2 + 0,02808 \text{ m HBr}$

„ 3:  $200 \text{ cm}^3 0,02 \text{ m BeBr}_2 + 0,0112 \text{ m HBr}$

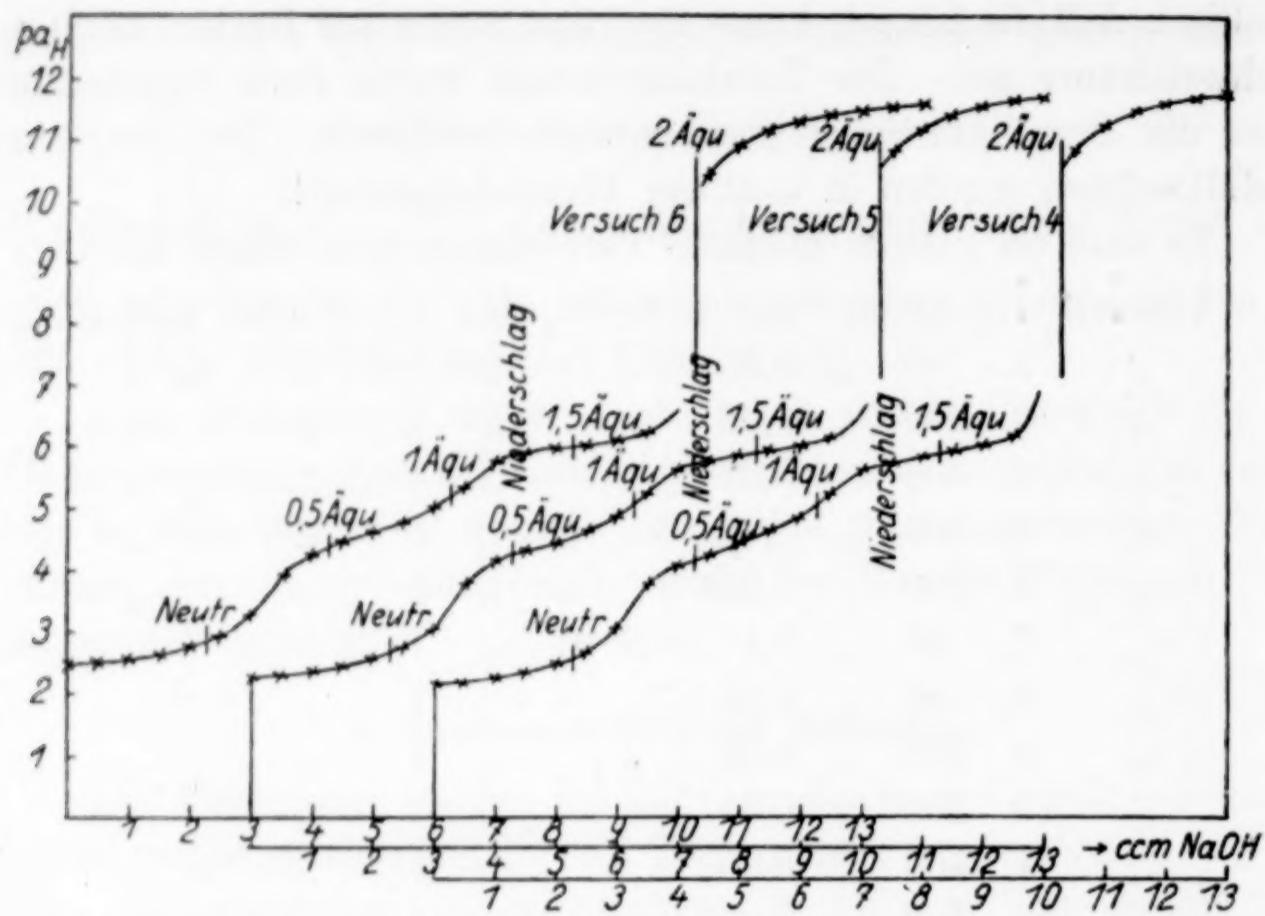


Fig. 2. Potentiometrische Titrierungen von Berylliumbromidlösungen

Versuch 4:  $400 \text{ cm}^3 0,01 \text{ m } \text{BeBr}_2 + 0,005616 \text{ m HBr}$

„ „  $500 \text{ cm}^3 0,008 \text{ m } \text{BeBr}_2 + 0,00449 \text{ m HBr}$

„ „  $800 \text{ cm}^3 0,005 \text{ m } \text{BeBr}_2 + 0,002808 \text{ m HBr}$

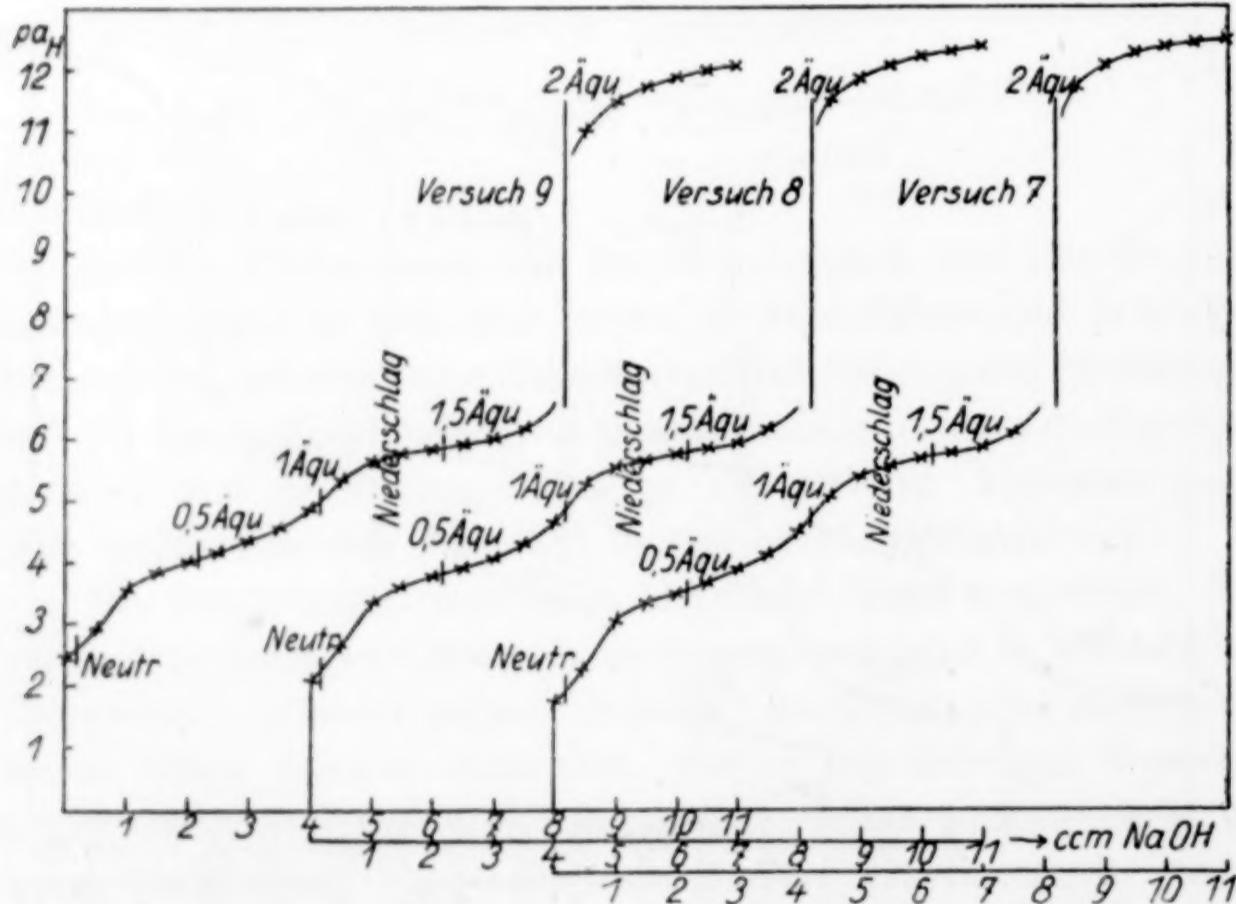


Fig. 3. Potentiometrische Titrierungen von Berylliumjodidlösungen

Versuch 7:  $40 \text{ cm}^3 0,1 \text{ m } \text{BeJ}_2 + 0,00453 \text{ m HJ}$

„ „  $80 \text{ cm}^3 0,05 \text{ m } \text{BeJ}_2 + 0,00227 \text{ m HJ}$

„ „  $200 \text{ cm}^3 0,02 \text{ m } \text{BeJ}_2 + 0,000906 \text{ m HJ}$

getragen. Jede Kurve hat seinen eigenen Anfangspunkt für den Abszissenmaßstab.

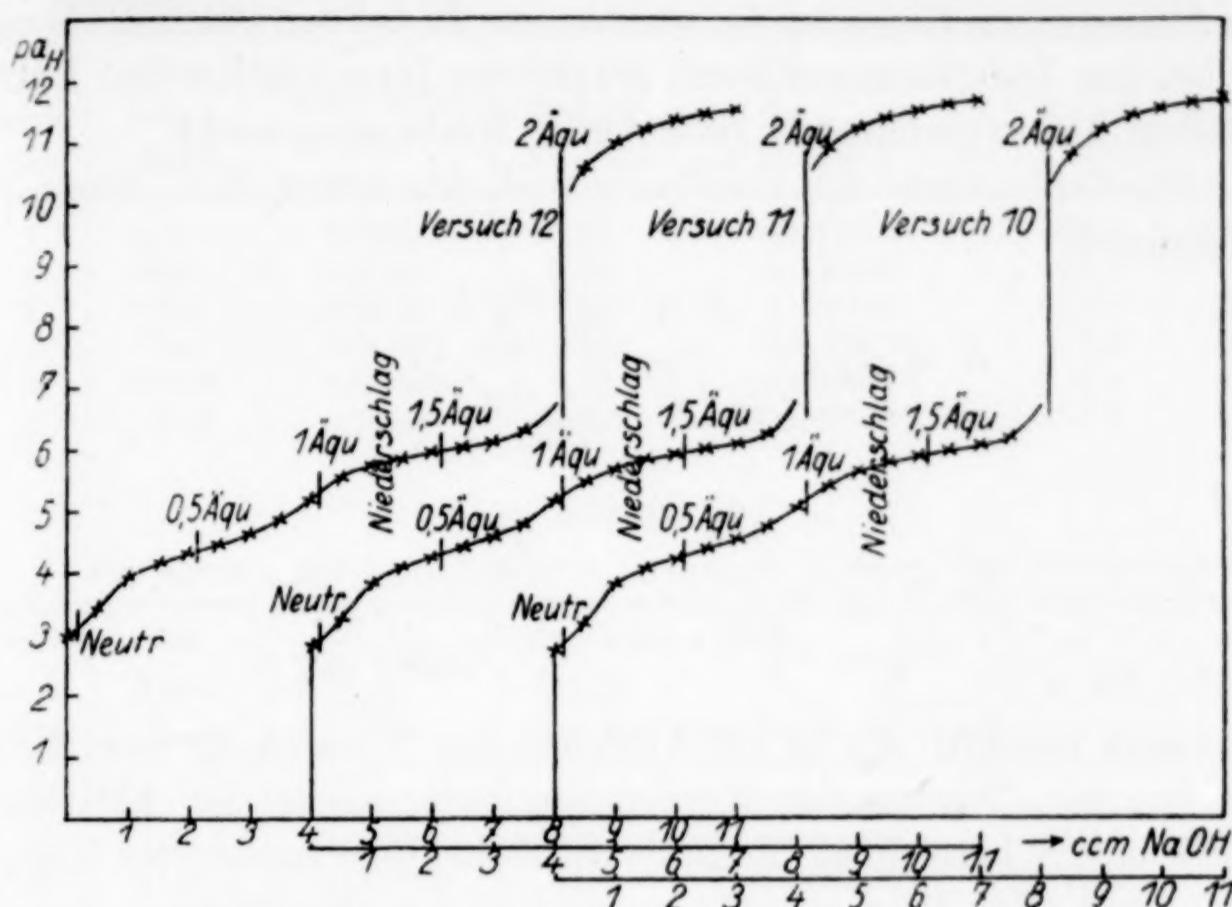


Fig. 4. Potentiometrische Titrierungen von Berylliumjodidlösungen

Versuch 10:  $400 \text{ cm}^3 0,01 \text{ m BeJ}_2 + 0,000453 \text{ m HJ}$

„ 11:  $500 \text{ cm}^3 0,008 \text{ m BeJ}_2 + 0,000343 \text{ m HJ}$

„ 12:  $800 \text{ cm}^3 0,005 \text{ m BeJ}_2 + 0,000227 \text{ m HJ}$

### 3. Berechnung der hydrolytischen Konstante

Die Titrierkurven steigen unmittelbar nach dem Passieren des Neutralpunktes rasch, bis beinahe 0,5 Äquivalente Natronlauge zugesetzt sind. Das Steigen wird dann weniger ausgeprägt, setzt sich aber fort bis nach dem Passieren des ersten Äquivalenzpunktes, die Kurven umbiegen und viel langsamer steigen. Die Lösung wird zu gleicher Zeit trübe, und ein Niederschlag wird gefällt. Bis 1 Äquivalent Natronlauge zugesetzt ist, bleibt die Lösung ganz klar. Dies Kurvenstück umfaßt also, wie bei dem Chlorid und dem Sulfat schon gefunden, eine Hydrolyse, die zur Bildung löslicher, basischer Ionen führt. Es ist deshalb zur Berechnung des Hydrolysengrades von Berylliumbromid- und Berylliumjodidlösungen benutzt worden. Zu diesem Zwecke muß man die Konzentration der Wasserstoffionen und der Berylliumionen in den Lösungen kennen. Zur Ermittlung ersterer Größe sind die experimentell gefundenen  $p_{\text{aH}}$ -Werte benutzt worden. Als Aktivitätskoeffizienten bei den Bromidversuchen wurden die von R. LIVINGSTON<sup>1)</sup> bestimmten mittleren Aktivitätskoeffizienten für

<sup>1)</sup> R. S. LIVINGSTON, Journ. Am. Chem. Soc. 48 (1926), 53.

HBr benutzt. PEARCE und FORTSCH<sup>1)</sup> haben die mittleren Aktivitätskoeffizienten für HJ-Lösungen bestimmt. Die zu benutzenden Werte des Aktivitätskoeffizienten  $f_H$ , wurden sowohl bei den Bromidlösungen als bei den Jodidlösungen durch graphische Interpolation und Extrapolation der experimentell gefundenen Werte ausgesucht.

Die Zahlenwerte der Konstante sind, wie früher (l. c.) durch die Ausdrücke:

$$K = A_H \cdot \frac{N + \frac{A_H}{(Be) \cdot f_H}}{1 - \left( N + \frac{A_H}{(Be) \cdot f_H} \right)} \quad (e)$$

und

$$K_0 = \frac{K}{2} \cdot \frac{A_H}{(Be) \cdot \left[ 1 - \left( N + \frac{A_H}{(Be) \cdot f_H} \right) \right]} \quad (f)$$

berechnet worden.  $A_H$  ist die Aktivität der Wasserstoffionen, direkt aus den  $p\alpha_H$ -Werten der Kurven ermittelt,  $f_H$  ist der Aktivitätskoeffizient,  $N$  bezeichnet die Äquivalentbruchteile zugesetzter Natronlauge, und (Be) die Gesamtkonzentration des Berylliums.

Die Resultate der Berechnungen sind in den Tabellen 1 und 2 gegeben. Die  $K$ -Werte finden sich in der sechsten Kolonne und die  $K_0$ -Werte in der siebenten Kolonne der Tabellen. Sie sind für den Punkt  $N = 0,5$  angeführt. Bei den Versuchen mit Berylliumchlorid hatte es sich gezeigt, daß die Zahlenwerte der Konstante ein regelmäßiges Anwachsen mit  $N$  aufwiesen. Dies war bei den Versuchen mit Berylliumbromid und Berylliumjodid nicht der Fall. Die Werte zeigen hier überhaupt während der Titration keinen Gang. Erst nachdem ungefähr 0,9 Äquivalente Natronlauge zugesetzt sind, nimmt die Konstante plötzlich einen großen Wert an.

Wie aus den Tabellen hervorgeht, nehmen die Zahlenwerte der Konstante mit der Verdünnung ab. Diese Abnahme ist bei den  $K$ -Werten so groß, daß die Größe  $K$  kaum als eine Konstante aufgefaßt werden kann. Die Größe  $K_0$  dagegen, die der Gleichung (b) entspricht, darf wohl, wie früher angenommen (l. c.), als eine wahre Konstante aufgefaßt werden, und somit wird auch bestätigt, daß die Gleichung (b) die Reaktion wiedergibt, die bei der Hydrolyse von Berylliumsalzen stattfindet. Als Resultat der Versuche in Berylliumbromidlösungen erhält man den Mittelwert  $K_0 = 5,9 \cdot 10^{-7}$ . Die Jodidlösungen geben den Mittelwert  $K_0 = 4,4 \cdot 10^{-7}$ .

<sup>1)</sup> J. N. PEARCE u. A. R. FORTSCH, Journ. Am. Chem. Soc. **45** (1923), 2852.

Tabelle 1

Berechnung der hydrolytischen Konstante in Berylliumbromidlösungen

Ver- such Nr.	Mol. Konz. BeBr <sub>2</sub>	Mol. Konz. HBr	$p a_H$ am Punkt $N = 0,5$	$\frac{A_H}{f_H} = c_{H^+}$ am Punkt $N = 0,5$	$K \cdot 10^5$	$K_0 \cdot 10^7$
1	0,1	0,0562	3,51	0,000394	31,4	(9,8)
2	0,05	0,0281	3,72	0,000240	19,5	7,5
3	0,02	0,0112	3,97	0,000128	11,0	6,1
4	0,01	0,00562	4,14	0,0000833	7,5	5,5
5	0,008	0,00449	4,20	0,0000716	6,6	5,3
6	0,005	0,00281	4,32	0,0000532	5,0	5,0

Tabelle 2

Berechnung der hydrolytischen Konstante in Berylliumjodidlösungen

Ver- such Nr.	Mol. Konz. BeJ <sub>2</sub>	Mol. Konz. HJ	$p a_H$ am Punkt $N = 0,5$	$\frac{A_H}{f_H} = c_{H^+}$ am Punkt $N = 0,5$	$K \cdot 10^5$	$K_0 \cdot 10^7$
7	0,1	0,00453	3,53	0,000358	29,9	(8,9)
8	0,05	0,00227	3,79	0,000193	16,5	5,4
9	0,02	0,000906	4,04	0,000106	10,2	4,7
10	0,01	0,000453	4,22	0,0000689	6,2	3,8
11	0,008	0,000343	4,25	0,0000638	5,8	4,2
12	0,005	0,000227	4,35	0,0000502	4,6	4,1

**4. Berechnung der Löslichkeitsprodukte  $L$  des Berylliumhydroxyds**

Das Kurvenstück, das die Fällung eines Niederschlages umfaßt, zeigt ein sehr langsames Steigen, bis beinahe zwei Äquivalente Natronlauge zugesetzt sind, worauf die Kurve plötzlich nach oben biegt. Wie bei den Chloridversuchen schon gefunden, fällt auch hier bei den Versuchen mit Berylliumbromid- und Berylliumjodidlösungen der Wendepunkt der Titrierkurven mit dem zweiten Äquivalenzpunkte völlig zusammen, was darauf hindeutet, daß bei der Fällung der Berylliumhalogenide mit Natronlauge ein reines Hydroxyd ausfällt, nur eventuell mit einem kleinen Gehalt an adsorbiertem Halogen. Dies war bei dem Sulfat nicht der Fall.

Die experimentell gefundenen  $p a_H$ -Werte des Kurvenstückes zwischen dem ersten und zweiten Äquivalenzpunkte dienen zur Berechnung des Löslichkeitsprodukts des Berylliumhydroxyds. Zuerst sind die Verhältnisse  $S = \frac{c_{BeOH^+}}{c_{H^+}}$  der Gleichung (d) entsprechend, und  $S_0 = \frac{c_{Be_2(OH)_2^{++}}}{c_{H^{+2}}} = \frac{c_{Be_2O^{++}}}{c_{H^{+2}}}$  der Gleichung (e) entsprechend berechnet worden. Die  $c_{H^+}$ -Werte sind, wie unter der Berechnung der hydrolytischen Konstante erwähnt, direkt aus den  $p a_H$ -Werten

ermittelt. Die Konzentration der Hydroxoionen ist der Voraussetzung nach berechnet worden, daß beim ersten Äquivalenzpunkte annäherungsweise die gesamte Berylliummenge in der Lösung als basische Ionen vorhanden ist. Hätte keine Polymerisation stattgefunden, müßte man also am Punkt  $N = 1$  setzen  $c_{\text{BeOH}^+} = (\text{Be})$ . Wenn aber vorausgesetzt wird, daß das Monohydroxoion in die dimere Form übergegangen ist, wird dagegen:

$$N = 1, \quad c_{\text{Be}_2(\text{OH})_2^{++}} = c_{\text{Be}_2\text{O}} = \frac{1}{2}(\text{Be})$$

wo ( $\text{Be}$ ) wieder die Gesamtkonzentration des Berylliums bezeichnet.

Die Resultate der Berechnungen für den Punkt  $N = 1,5$  sind in den Tabellen 3 und 4 wiedergegeben.

Tabelle 3

Berechnung der Sättigungskonstante des Berylliumhydroxyds aus Messungen in Berylliumbromidlösungen

Versuch Nr.	Ursprüngl. mol. Beryl- liumkonz.	$p a_{\text{H}}$ am Punkt $N = 1,5$	$\frac{A_{\text{H}}}{f_{\text{H}}} = c_{\text{H}^+}$ am Punkt $N = 1,5$	$S \cdot 10^{-3}$	$S_0 \cdot 10^{-9}$
1	0,1	5,63	0,00000298	13,9	(2,3)
2	0,05	5,71	0,00000245	9,3	1,9
3	0,02	5,82	0,00000180	5,3	1,5
4	0,01	5,93	0,00000135	3,7	1,4
5	0,008	5,90	0,00000141	3,2	1,1
6	0,005	5,99	0,00000113	2,2	1,0

Tabelle 4

Berechnung der Sättigungskonstante des Berylliumhydroxyds aus Messungen in Berylliumjodidlösungen

Versuch Nr.	Ursprüngl. mol. Beryl- liumkonz.	$p a_{\text{H}}$ am Punkt $N = 1,5$	$\frac{A_{\text{H}}}{f_{\text{H}}} = c_{\text{H}^+}$ am Punkt $N = 1,5$	$S \cdot 10^{-3}$	$S_0 \cdot 10^{-9}$
7	0,1	5,67	0,00000260	16,7	(3,2)
8	0,05	5,78	0,00000200	11,6	2,9
9	0,02	5,86	0,00000160	6,1	1,9
10	0,01	5,93	0,00000134	3,7	1,4
11	0,008	5,96	0,00000125	3,2	1,3
12	0,005	6,02	0,00000107	2,3	1,1

Die  $S$ -Werte der fünften Kolonne zeigen, wie die entsprechenden  $K$ -Werte der Tabellen 1 und 2, eine große Abnahme mit der Verdünnung. Bei den  $S_0$ -Werten aber ist dieser Gang auf keine Weise so ausgeprägt, und somit wird auch bei den Versuchen mit Berylliumbromid- und Berylliumjodidlösungen bestätigt, daß die Gleichung (c), die zur Benutzung dieses Verhältnisses führt, die wirklich stattfindende Reaktion bei der Fällung von Berylliumhydroxyd darstellt. Die Größe  $S_0$  wird die Sättigungskonstante des Hydroxyds genannt,

und dient, wie oben erwähnt, zur Ermittlung des Löslichkeitsprodukts  $L$  des Berylliumhydroxyds, indem:

$$L = c_{\text{Be}_2\text{O}} \cdot c_{\text{OH}^-}^2 = \frac{c_{\text{Be}_2\text{O}^{++}}}{c_{\text{H}^{+2}}} \cdot K_w^2 = S_0 \cdot K_w^2.$$

$K_w$  ist die Konzentrationsdissoziationskonstante des Wassers. Nach Untersuchungen von N. BJERRUM und A. UNMACK<sup>1)</sup> gilt für diese in KCl-Lösungen bei 25° C in dem Konzentrationsintervall von 0,001 bis 1,5-molar die Interpolationsformel:

$$-\log K_w = 14,002 - 0,453 \sqrt[3]{c} + 0,266 c,$$

wo  $c$  die Ionennormalität ist. Nach dieser Formel wird in einer 0,1 m-KCl-Lösung  $K_w = 1,52 \cdot 10^{-24}$ , und in einer 0,01 m-KCl-Lösung  $K_w = 1,24 \cdot 10^{-24}$ . In den Versuchen 2—6 und 8—12 liegt die Konzentration der Halogenionen ungefähr zwischen diesen Grenzen. Rechnet man deshalb mit einem mittleren Wert der Dissoziationskonstante gleich  $1,4 \cdot 10^{-24}$ , erhält man als Resultat für die Bromidversuche, dessen Sättigungskonstante den Mittelwert  $S_0 = 1,4 \cdot 10^9$  hat, den Zahlenwert des Löslichkeitsprodukts:

$$L = S_0 \cdot K_w^2 = 1,4 \cdot 10^9 \cdot 1,96 \cdot 10^{-28} = 2,7 \cdot 10^{-19}.$$

Für die Jodidversuche ist der Mittelwert der Sättigungskonstante  $S_0 = 1,7 \cdot 10^9$ , und somit wird nach diesen Versuchen das Löslichkeitsprodukt:

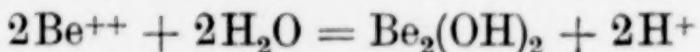
$$L = S_0 \cdot K_w^2 = 1,7 \cdot 10^9 \cdot 1,96 \cdot 10^{-28} = 3,3 \cdot 10^{-19}.$$

Für Berylliumchlorid ist früher gefunden  $S_0 = 2,1 \cdot 10^9$ , was zu dem Wert  $L = 4,1 \cdot 10^{-19}$  führt.

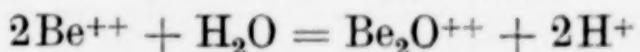
#### Zusammenfassung

1. Eine Reihe von Berylliumbromid- und Berylliumjodidlösungen ist mit 1 m-NaOH potentiometrisch titriert worden. Die Versuchsergebnisse sind in graphischer Darstellung gegeben. Die Ordinaten zeigen die  $p_{\text{aH}}$ -Werte und die Abszissen die Menge der zugesetzten Natronlauge.

2. Eine frühere Annahme, daß bei der Hydrolyse von Berylliumsalzen das zuerst gebildete Monohydroxoion sogleich in eine dimere Form übergeht, wurde bei diesen Versuchen bestätigt. Deshalb wird auch der Hydrolysenprozeß durch die Gleichung:



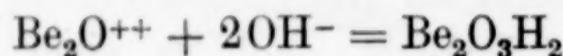
bzw.



<sup>1)</sup> N. BJERRUM u. A. UNMACK, Det Kgl. Danske Vidensk. Selsk., Mat.-fys. Medd. 9 (1929) 101.

wiedergegeben. Diese Gleichung führt zu einer hydrolytischen Konstante,  $K_0 = A_{H^2} \cdot \frac{c_{Be_2O^{++}}}{c_{Be^{+2}}}$ , dessen Zahlenwert am Punkt  $N = 0,5$  ( $N = \text{Äquivalentbruchteile zugesetzter Natronlauge}$ ) sich in der siebenten Kolonne der Tabelle 1 und 2 befindet. Als Mittelwert dieser Konstante geben Berylliumbromidlösungen  $K_0 = 5,9 \cdot 10^{-7}$  und Berylliumjodidlösungen  $K_0 = 4,4 \cdot 10^{-7}$ .

3. Bei diesen Versuchen zeigte es sich, wie beim Sulfat und beim Chlorid, daß ein Niederschlag erst gefällt wird, wenn mehr als 1 Äquivalent NaOH zugesetzt ist. Die Annahme, daß die Fällung nach der Gleichung:



verläuft, wird bestätigt, und das Löslichkeitsprodukt des Hydroxyds ist deshalb nach dem Ausdrucke:

$$L = c_{Be_2O^{++}} \cdot c_{OH^{-2}} = \frac{c_{Be_2O^{++}}}{c_{H^{+2}}} \cdot K_w^2 = S_0 \cdot K_w^2$$

berechnet worden. Die Zahlenwerte des Verhältnisses  $S_0 = \frac{c_{Be_2O^{++}}}{c_{H^{+2}}}$  am Punkt  $N = 1,5$  finden sich in der sechsten Kolonne der Tabelle 3 und 4.  $K_w$  ist die Dissoziationskonstante des Wassers. Nach den Messungen in Berylliumbromidlösungen erhält man für das Löslichkeitsprodukt etwa  $L = 2,7 \cdot 10^{-19}$ , und die Berylliumjodidlösungen geben etwa  $L = 3,3 \cdot 10^{-19}$ . Mit demselben Zahlenwert für  $K_w$  geben die früher gemessenen Berylliumsulfatlösungen  $L = 1,6 \cdot 10^{-19}$ , und die früher gemessenen Berylliumchloridlösungen  $L = 4,1 \cdot 10^{-19}$ .

4. Bei den Versuchen sowohl mit Bromidlösungen als mit Jodidlösungen fällt der Wendepunkt der Titrierkurven mit dem zweiten Äquivalenzpunkt völlig zusammen. Dies war bei den Chloridversuchen auch der Fall. Bei der Fällung von Berylliumhalogeniden mit Natronlauge wird also ein reines Hydroxyd gefällt.

**Oslo, Chemisches Laboratorium der Universität.**

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Februar 1931.